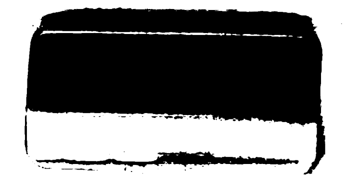

B 454739




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



DIE

CHEMISCHEN GLEICHUNGEN

DER

WICHTIGSTEN ANORGANISCHEN UND ORGANISCHEN STOFFE.

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER DEUTSCHEN UND ÖSTERREICHISCHEN PHARMACOPOE, SOWIE DER MASSANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN DER ARZNEISTOFFE.

NACH DEN NEUESTEN CHEMISCHEN ANSCHAUUNGEN BEARBEITET

VON

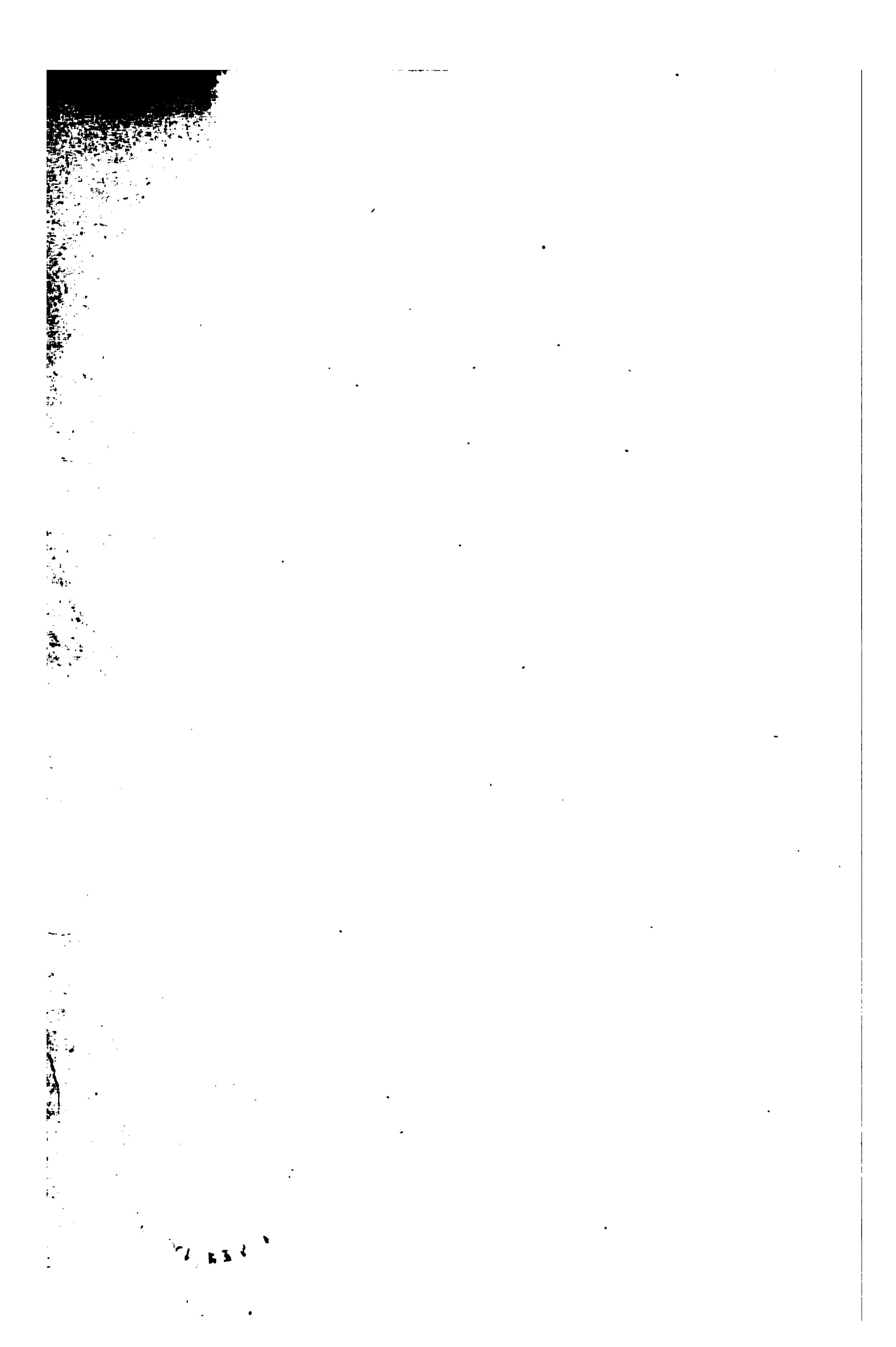
DR. MAX BIECHELE

APOTHEKER.

EICHSTÄTT.

VERLAG VON ANTON STILLKRAUTH.

1885.



Vorwort.

Die Entwicklung der modernen Chemie, deren Anschauungen sich kein Chemiker mehr verschliefsen kann, die Erhöhung der Ansprüche bei den pharmazeutischen Prüfungen, sowie das Erscheinen der zweiten Auflage der deutschen Pharmacopoe gaben Veranlassung zur Bearbeitung dieses Werkes. Wenn auch kein Mangel an vorzüglichen Lehrbüchern der pharmazeutischen Chemie besteht, so schliefsen sich selbe doch zu wenig den Anforderungen der Pharmacopoe an und geben gar häufig keinen Aufschlufs über die chemischen Prozesse, welche bei der Darstellung chemisch-pharmazeutischer Präparate und bei deren Untersuchungen stattfinden. Es ist dieses für den Lernenden und Lehrenden mifslich und häufig wird darüber hinweggegangen, obgleich ohne genaue Kenntnis der chemischen Prozesse ein erspriefsliches Studium der Chemie nicht möglich ist. Verfasser hat daher versucht, die wichtigsten chemischen Prozesse mittels chemischer Formelgleichungen zu erläutern, und hat dabei auf das genaueste die Forderungen der deutschen und österreichischen Pharmacopoe berücksichtigt.

Die Einleitung behandelt: Aequivalent-, Atom- und Molekulargewicht, stöchiometrische Berechnungen, Wertigkeit der Elemente, Entwicklung der Strukturformeln, Säuren, Basen und Salze. Hierauf werden die einzelnen Metalloide und Metalle besprochen, und zwar in der Weise, dafs das Vorkommen, die Gewinnung und Darstellung, die Eigen-

schaften und die Erkennung des Elements und seiner Verbindungen mit den chemischen Formelgleichungen angegeben sind. Auf gleiche Weise sind die organischen Stoffe behandelt. Das auf die Pharmacopoe Bezügliche ist der Übersicht wegen mit kleinerer Schrift gedruckt. Bei fast jeder Verbindung ist die empirische, rationelle und Strukturformel aufgeführt. Bei den wichtigsten Körpern findet auch der quantitative Nachweis Erwähnung; auch sind viele mafsanalytische Untersuchungsmethoden nebst den hierzu nötigen Berechnungen aufgenommen. Das Buch soll den Apothekern, Aerzten und Chemikern als Nachschlagebuch, den Lehrenden als Lehrmittel, den Lernenden als Lehrbuch dienen.

Bei Bearbeitung des Werkes wurde die neueste chemische Litteratur, namentlich auch die Arbeiten der Pharmacopoe-Kommission berücksichtigt; auch wurden mehrere chemische Werke, wie die pharmazeutische Chemie von Dr. H. Schwanert und von Dr. Ernst Schmid, das Lehrbuch der anorganischen Chemie von Dr. Büchner, das Compendium der Pharmazie von Dr. Godeffroy, der Kommentar zur deutschen Pharmacope von Dr. Hager etc. benützt.

Möge das Werk eine wohlwollende Aufnahme und nachsichtige Beurteilung bei den Fachgenossen finden! Dankbar wird jeder Vorschlag zur Verbesserung aufgenommen und bei einer neuen Auflage möglichst berücksichtigt.

Eichstätt, im August 1885.

Der Verfasser.

I. ABTEILUNG.

ANORGANISCHE CHEMIE.

Einleitung.

Die Chemie ist die Wissenschaft, welche sich mit der Zusammensetzung und den Veränderungen der Körper beschäftigt, welche sie durch den Einfluſs des Lichtes, der Wärme und Elektrizität oder durch gegenseitige Einwirkung auf einander erleiden. Die pharmazeutische Chemie behandelt die Erkennung, Darstellung und Prüfung besonders der Körper, welche als Arzneimittel Anwendung finden oder zu denselben in näherer Beziehung stehen. Man teilt die Chemie ein in anorganische und organische. Die anorganische Chemie beschäftigt sich mit den einfachen Körpern (Elementen) und deren Verbindungen, die organische mit den Verbindungen des Kohlenstoffs, mit Ausnahme des Kohlenstoffs selbst und einigen Verbindungen desselben mit Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel.

Alle Körper zerfallen in einfache und zusammengesetzte. Einfache Körper sind die, welche bisher nicht in andre Körper zerlegt werden konnten. Man heiſst sie auch Grundstoffe, Elemente oder einfache Radikale. Es sind gegen 70 solcher einfacher Körper bekannt. Die Elemente besitzen ein gröſseres oder geringeres Bestreben, sich mit andern Elementen zu vereinigen und neue Körper mit neuen Eigenschaften zu bilden. Man nennt dieses Bestreben chemische Anziehungskraft, Verwandtschaft oder Affinität. Es entstehen dadurch aus 2 oder mehreren Elementen zusammengesetzte Körper, chemische Verbindungen, von denen sich viele wiederum infolge der Affinität mit einfachen oder zusammengesetzten Körpern zu komplizierteren Verbindungen vereinigen können.

Die chemischen Verbindungen charakterisieren sich dadurch, daſs sie eine vollkommene physikalische Gleichartigkeit besitzen, d. h. daſs in denselben auf mechanischem Wege nichts Ungleichartiges wahrzunehmen ist. Auch gehen diese Verbindungen nach bestimmtem, unveränderlichem Gewichtsverhältnis vor sich, und können die einzelnen Bestandteile nicht auf mechanischem, sondern nur auf chemischem Wege getrennt werden. Bei der chemischen Vereinigung der Körper findet gewöhnlich eine Temperaturerhöhung statt.

Die chemische Verwandtschaft der einzelnen Elemente zu einander ist um so gröfser, je mehr die Elemente in ihren Eigenschaften von einander abweichen.

Die chemische Verwandtschaft veranlafst aber nicht nur Verbindungen der Körper, sondern auch Zersetzungen derselben.

Kommt ein Element mit einem zusammengesetzten Körper zusammen, und besitzt dasselbe eine gröfsere Verwandtschaft zu einem Bestandteile der Verbindung als die Bestandteile derselben zu einander, so verbindet es sich mit demselben, während der andere Bestandteil der Verbindung in Freiheit gesetzt wird. Man nennt diesen Vorgang einfache Wahlverwandtschaft.

Kommt z. B. eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit Zink zusammen, so entsteht schwefelsaures Zink, und Kupfer wird abgeschieden.

Kommen zwei zusammengesetzte Körper in Lösungen zusammen, so tauschen sie unter Umständen ihre Bestandteile aus, so dafs der positive Bestandteil der einen Verbindung sich mit dem negativen der andern und umgekehrt verbindet. Es entstehen dadurch zwei neue chemische Verbindungen. Man bezeichnet diesen Vorgang mit doppelter Wahlverwandtschaft. Salpetersaures Silber und Chlornatrium zersetzen sich z. B. in Lösung in der Weise, dafs salpetersaures Natrium und Chlorsilber entsteht.

Die chemische Verwandtschaft wird von verschiedenen Momenten beeinflufst:

1) Damit Körper auf einander chemisch einwirken, müssen sich die kleinsten Teilchen derselben innig berühren. Die Körper müssen daher sehr fein gepulvert, oder besser noch im flüssigen oder gasförmigen Zustande sich befinden.

2) Erwärmung bis zu einem gewissen Grade steigert die Affinität; stärkere Erhitzung kann die Affinität vermindern oder aufheben. Die Temperaturen, bei welchen dieses stattfindet, sind bei verschiedenen Körpern verschieden.

3) Körper besitzen in dem Augenblicke, in welchem sie aus einer Verbindung abgeschieden werden, status nascendi, eine grössere Affinität als unter gewöhnlichen Verhältnissen.

4) Durch den elektrischen Funken vereinigen sich namentlich gasförmige Elemente chemisch. Häufiger jedoch wird durch den galvanischen Strom die Affinität aufgehoben, und zusammengesetzte Körper werden in ihre Bestandteile zerlegt.

5) Das Licht vermag in einzelnen Fällen die Affinität zu erhöhen, in vielen Fällen hebt es dieselbe auf.

6) In einzelnen Fällen treibt der in gröfserer Menge vorhandene Körper den in geringerer Menge vorhandenen aus seiner Verbindung aus; dieser Vorgang heifst Zersetzung durch *Massenwirkung*.

7) Kommen zusammengesetzte Körper in Lösungen zusammen, so findet stets ein Austausch der Bestandteile, abgesehen von den sonstigen Affinitätsverhältnissen, statt, wenn sich dadurch ein schwer- oder unlöslicher Körper bilden kann.

8) Ist der eine von beiden Bestandteilen einer chemischen Verbindung im freien Zustande flüchtig, so wird derselbe, auch wenn er stärkere Affinität besitzt, durch einen weniger oder nicht flüchtigen Körper in höherer Temperatur ausgetrieben.

Wenn sich Körper mit einander chemisch vereinigen, oder wenn sich dieselben in Verbindungen ersetzen, so geschieht dieses stets nach festen, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen.

Die Gewichtsmengen der Elemente, welche sich, Wasserstoff als Einheit angenommen, mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff zu verbinden und denselben in chemischen Verbindungen zu vertreten vermögen, heifsen *Aequivalent-* oder *Ersatzgewichte*, weil sich die einzelnen Elemente auch in dem Verhältnis dieser Zahlen mit einander verbinden und bei Zersetzungen gewichtlich vertreten.

Gasförmige Körper verbinden sich nicht nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, sondern es stehen auch die Volumina der sich verbindenden Gase in einem einfachen Zahlenverhältnisse und das Produkt der durch die Vereinigung entstandenen gasförmigen Verbindung steht in einfachem Verhältnis der in Verbindung getretenen Gase. Entweder ist das Volumen der entstandenen Verbindung gleich der Summe der Volumina der Bestandteile oder es hat Condensation stattgefunden. Stets ist aber das Produkt gleich dem Raume, welchen 2 Volumina Wasserstoff einnehmen. So vereinigen sich

1	Vol.	Wasserstoff	mit	1	Vol.	Chlor	zu	2	Vol.	Chlorwasserstoff,
1	„	Stickstoff	„	1	„	Sauerstoff	„	2	„	Stickstoffoxyd,
2	„	Wasserstoff	„	1	„	Sauerstoff	„	2	„	Wasserdampf,
2	„	Stickstoff	„	1	„	Sauerstoff	„	2	„	Stickoxydul,
3	„	Wasserstoff	„	1	„	Stickstoff	„	2	„	Ammoniak.

Alle Elemente lassen sich aus kleinsten, nicht mehr weiter teilbaren Teilchen zusammengesetzt denken. Diese kleinsten Teilchen eines Elementes, welche sich weder auf mechanischem noch chemischem Wege weiter teilen lassen und welche in das Molekül einer Verbindung einzutreten vermögen, heifsen *Atome*.

Die relativen Gewichte dieser Atome heissen Atomgewichte. Bei den gasförmig darstellbaren Elementen drücken sie das Gewicht 1 Volumens ihrer Gase aus, ausgehend von dem Gewichte 1 Volumens Wasserstoff. Sie fallen in den allermeisten Fällen mit den Volumgewichten oder spezifischen Gewichten der gasförmigen Elemente zusammen, welche das Gewicht gleicher Volumina, bezogen auf Wasserstoff = 1, ausdrücken. Bei Phosphor und Arsen aber ist das Volumgewicht ihrer Dämpfe gleich dem doppelten Atomgewicht, bei Quecksilber, Zink und Cadmium ist das Volumgewicht gleich dem halben Atomgewichte.

Durch Vereinigung von Atomen entstehen die Moleküle. Es sind dieses die kleinsten Teilchen eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers, welche in freiem Zustande zu existieren vermögen, und welche auf chemischem Wege in Atome gespalten werden können.

Da ein Atom das kleinste Teilchen eines Elementes ist, welches in ein Molekül einer Verbindung einzutreten vermag, so stellen die Atomgewichte der Elemente zugleich auch ihre Verbindungsgewichte dar. Es sind dieses die Zahlen, welche angeben, in welchen Gewichtsmengen sich die Elemente miteinander verbinden.

Nach dem Gesetz der multiplen Proportionen vermögen sich aber die Elemente nicht nur in dem Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte (Atomgewichte) mit einander zu verbinden, sondern auch noch einfache Multiplen derselben. So vermögen sich zu verbinden:

2	Atome	Stickstoff	mit 1	At.	Sauerstoff	zu	Stickstoffoxydul,
2	"	"	" 2	"	"	"	Stickstoffoxyd,
2	"	"	" 3	"	"	"	Salpetrigsäureanhydrid,
2	"	"	" 4	"	"	"	Stickstoffdioxyd,
2	"	"	" 5	"	"	"	Salpetersäureanhydrid.

Das Gewicht eines Moleküls, d. i. das Molekulargewicht eines Elementes oder einer Verbindung ist gleich der Summe der Gewichte der im Molekül enthaltenen Atome. Das Molekül einer Verbindung besteht aus mindestens 2 verschiedenen Atomen.

Nach dem Mariottischen Gesetze verhalten sich die Volumina gasförmiger Körper umgekehrt dem Drucke, dem sie ausgesetzt sind. Aus diesem Gesetze schloss Avogadro: Gleiche Volumina verschiedener gas- oder dampfförmiger Körper enthalten bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen gleichviel Moleküle, oder mit andern Worten: Die Moleküle der verschiedenen Körper in Dampfform nehmen bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen einen gleichen Raum ein. Dieser Raum heifst Molekularvolumen. Man findet dasselbe, wenn man das Molekulargewicht durch das spezifische Gewicht

dividiert. Wenn man Wasserstoff gleich 1 setzt, so findet man für alle Körper die Zahl 2, d. h. alle Moleküle nehmen in Dampfform einen Raum von 2 Volumina Wasserstoff ein. Das Gewicht eines Moleküls ist also gleich dem Gewichte von 2 Volumina seines Gases, ausgehend von dem Gewichte von 2 Volumina Wasserstoff = 2.

Die Menge eines Elementes, welches einem Moleküle eines zusammengesetzten Körpers entspricht, muss daher ebenfalls den Raum von 2 Volumina Wasserstoff einnehmen. Da 1 Atom eines Elementes den Raum von 1 Volumen Wasserstoff einnimmt, so muss das Molekül eines Elementes aus 2 gleichartigen Atomen bestehen. Nur Phosphor und Arsen machen eine Ausnahme, indem deren Moleküle aus je 4 Atomen bestehen, und Quecksilber, Zink und Cadmium, bei denen das Molekül nur aus 1 Atom besteht, Molekül und Atom also zusammenfällt.

Das Molekulargewicht eines einfachen und zusammengesetzten Körpers ist nur aus dem Gasvolumgewichte (spezifischem Gewichte des Dampfes) zu bestimmen. Man erhält dasselbe, wenn man das Volumgewicht der gasförmigen Körper, Wasserstoff als Einheit angenommen, mit 2 multipliziert. Bei allen Elementen, bei welchen das Volumgewicht mit dem Atomgewicht zusammenfällt, ist das Molekulargewicht gleich dem doppelten Atomgewicht; ist das Volumgewicht doppelt so grofs als das Atomgewicht, wie bei Phosphor und Arsen, so ist das Molekulargewicht das Vierfache des Atomgewichts; ist jedoch das Atomgewicht doppelt so grofs als das Volumgewicht, wie beim Quecksilber, Cadmium und Zink, so fällt Atomgewicht und Molekulargewicht zusammen.

Um das Atomgewicht eines Elementes zu bestimmen, ermittelt man das Volumgewicht des dampfförmigen Elementes und seiner Verbindungen, sowie die geringste Menge des Elementes, welche in dem Gewichte eines Moleküls der Verbindungen vorkommt.

Ist ein Element nicht gasförmig oder bildet es keine flüchtigen Verbindungen, so bestimmt man das Atomgewicht aus den Beziehungen der Atomgewichte der Elemente zu ihrer spezifischen Wärme.

Unter spezifischer Wärme versteht man die Wärmemenge, welche man nötig hat, um gleiche Mengen verschiedener Körper von 0^{0} auf 1^{0} zu erwärmen. Als Einheit nimmt man die Wärmemenge an, welche nötig ist, um 1 Kilogr. Wasser um 1^{0} zu erwärmen.

Atomgewicht und spezifische Wärme verhalten sich umgekehrt proportional, d. h. je gröfser das Atomgewicht, desto kleiner die spezifische Wärme. Multipliziert man das Atomgewicht mit der spezifischen Wärme, so erhält man für alle Elemente eine nahezu con-

stante Zahl, nämlich 6,4. Diese Zahl drückt die Wärmecapazität des Atoms, die Atomwärme aus.

Dividiert man die Atomwärme 6,4 durch die spezifische Wärme, so erhält man die Atomgewichte der Elemente.

Bei den meisten Elementen ist das Atomgewicht halb so grofs als ihr Molekulargewicht. Nur bei Phosphor und Arsen beträgt das Atomgewicht $^1/_4$ ihres Molekulargewichts, bei Quecksilber, Zink und Cadmium ist Atom- und Molekulargewicht gleich.

Jedes Element bezeichnet man mit dem Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens, und wenn mehrere Elemente den gleichen Anfangsbuchstaben besitzen, mit zwei Buchstaben. Diese chemischen Zeichen heifsen Symbole der Elemente.

Zusammenstellung der Aequivalent-, Atom- und Molekulargewichte wichtigerer Elemente.

Name der Elemente	Symbol	Aequivalent-gewicht	Atomgewicht	Molekular-gewicht
Aluminium . . .	Al	6,85	27,4	?
Antimon	Sb	40	120	?
Arsen	As	25	75	300
Baryum	Ba	68,5	137	?
Blei	Pb	103,5	207	?
Bor	B	3,66	11	?
Brom	Br	80	80	160
Calcium	Ca	20	40	?
Chlor	Cl	35,5	35,5	71
Chrom	Cr	13,1	52,4	?
Eisen	Fe	14	56	?
Fluor	F	19	19	?
Gold	Au	65,6	196,7	?
Jod	J	127	127	254
Kalium	K	39	39	?
Kobalt	Co	14,75	59	?
Kohlenstoff . . .	C	3	12	?
Kupfer	Cu	31,6	63,2	?
Magnesium . . .	Mg	12	24	?
Mangan	Mn	13,75	55	?
Natrium	Na	23	23	?
Nickel	Ni	14,75	59	?
Phosphor	P	10,33	31	124
Platin	Pt	49,35	19,4	?

Name der Elemente	Symbol	Aequivalent-gewicht	Atomgewicht	Molekular-gewicht
Quecksilber . . .	Hg	100	200	200
Sauerstoff	O	8	16	32
Schwefel	S	16	32	64
Silber	Ag	108	108	?
Silicium	Si	7	28	?
Stickstoff	N	4,67	14	28
Strontium	Sr	43,75	87,5	?
Wasserstoff . . .	H	1	1	2
Wismuth	Bi	69.33	208	?
Zink	Zn	32,5	65	65
Zinn	Sn	29,5	118	?

Die Symbole bezeichnen nicht nur den Namen des Elementes, sondern sie drücken auch die dem Atomgewicht entsprechende Gewichtsmenge eines Elementes aus. Das Symbol K drückt also 39 Gewichtsteile Kalium = 1 Atom Kalium aus.

Will man mehrere Atome eines Elementes bezeichnen, so setzt man hinter das Symbol die Zahl, welche die Anzahl der Atome ausdrückt; z. B. K^2, d h. 2 Atome gleich 78 Gewichtsteile Kalium.

Um eine chemische Verbindung zu bezeichnen, setzt man die Symbole der Elemente neben einander. Man erhält auf diese Weise eine chemische Formel der Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Moleküls derselben ausdrückt, d. i. die kleinste Menge der Verbindung, die in freiem Zustande zu existieren vermag und in Gasform den Raum von 2 Gewichtsteilen Wasserstoff einnehmen würde. Man nennt deshalb diese Formeln auch Molekularformeln. Die chemische Formel des Quecksilberchlorids z. B. ist $HgCl^2$; diese drückt aus, dafs 1 Molekül = 271 Gewichtsteilen Quecksilberchlorid aus 1 Atom = 200 Gwtln. Quecksilber und aus 2 Atomen = 71 Gwtln. Chlor besteht.

Um mehrere Moleküle einer gleichen chemischen Verbindung zu bezeichnen, setzt man die Zahl, welche die Menge der Moleküle angibt, vor die chemische Formel, und diese gilt als Coeffizient für alle im Molekül enthaltenen Atome; z. B. $3HNO^3$, d. h. 3 Moleküle Salpetersäure; diese bestehen aus 3 Atomen = 3 Gwtln. Wasserstoff, 3 Atomen = 42 Gwtln. Stickstoff und 9 Atomen = 144 Gwtln. Sauerstoff. Will man aber angeben, dafs sich mehrere Moleküle verschiedener Körper mit einander vereinigt haben, so setzt man zwischen die beiden chemischen Formeln ein Komma; z. B. $FeSO^4, 7H^2O$ d. h. 1 Molekül schwefelsaures Eisenoxydul hat sich mit 7 Molekülen Wasser verbunden.

Will man ausdrücken, dafs Körper sich mit einander chemisch vereinigen (dafs ein chemischer Prozefs stattfindet), so setzt man zwischen die chem. Formeln ein Pluszeichen, macht hierauf ein Gleichheitszeichen und setzt zur rechten Seite desselben die chemischen Formeln der neu entstandenen Körper. Die Summe der Atome auf der einen Seite des Gleichheitszeichens mufs mit der Summe der Atome auf der andern Seite vollkommen gleich sein. Man erhält auf diese Weise eine chemische Gleichung; z. B.:

$$2H^2 + O^2 = 2H^2O$$

d. h. 2 Moleküle Wasserstoff, bestehend aus je 2 Atomen Wasserstoff, und 1 Molekül Sauerstoff, bestehend aus 2 Atomen, haben sich zu 2 Molekülen Wasser vereinigt.

Auf gleiche Weise werden Zersetzungen der Körper durch chemische Gleichungen ausgedrückt; z. B.:

$$NaCl + AgNO^3 = AgCl + NaNO^3$$

d. h. durch Einwirkung von 1 Molekül salpetersaures Silber auf 1 Molekül Chlornatrium hat sich gebildet 1 Molekül Chlorsilber und 1 Molekül salpetersaures Natrium.

Da die Atome in freiem Zustande nicht existieren, sondern nur die Moleküle, so müssten eigentlich die chemischen Gleichungen in Molekularformeln geschrieben werden. Häufig jedoch berücksichtigt man der Einfachheit wegen nur die kleinsten Gewichtsmengen der in Verbindung tretenden Körper, d. i. die Atome, und wendet die Atomgleichungen an, die durch Verdoppelung leicht in Molekularformeln umgewandelt werden können; z. B.:

Molekulargleichung:

$2H^2$	+	O^2	=	$2H^2O$
2 Moleküle Wasserstoff		1 Molekül Sauerstoff		2 Moleküle Wasser

Atomgleichung:

H^2	+	O	=	H^2O
2 Atome Wasserstoff		1 Atom Sauerstoff		1 Molekül Wasser

Aus der Molekularformel läfst sich leicht berechnen, wie viel Gewichtsteile von jedem Elemente in einer beliebigen Menge einer Verbindung enthalten sind; z. B.: das kohlensaure Kalium besitzt die Molekularformel K^2CO^3. Die Formel drückt aus, dafs in 1 Molekül kohlensaures Kalium 2 Atome Kalium, 1 Atom Kohlenstoff und 3 Atome Sauerstoff enthalten sind, oder mit Berücksichtigung der Atomgewichte: 78 Gwtle. Kalium, 12 Gwtle. Kohlenstoff und 48 Gwtle. Sauerstoff sind in 138 Gwtln. kohlensaures Kalium enthalten. Will man nun wissen, wieviel Kalium, Kohlenstoff und Sauerstoff in 50

Gewichtsteilen kohlensaures Kalium enthalten sind, so sind folgende Gleichungen anzusetzen:

138 : 78 = 50 : x x = 28,26 Gwtle. Kalium,
138 : 12 = 50 : x x = 4,34 „ Kohlenstoff,
138 : 48 = 50 : x x = 17,39 „ Sauerstoff,
49,99 Gwtle. kohlensaures Kalium.

Umgekehrt lässt sich aus den relativen Gewichtsmengen der in einer Verbindung enthaltenen Elemente, z. B. aus der prozentischen Zusammensetzung einer Verbindung die Molekularformel feststellen. Man dividiert nämlich die Prozentmenge des Elementes mit seinem Atomgewichte und bestimmt die einzelnen Verhältniszahlen der erhaltenen Quotienten nach ganzen Zahlen; z. B.:

Die prozentische Zusammensetzung des Wassers ist:

11,11 Gwtle. Wasserstoff,
88,89 „ Sauerstoff,
100,0 Gwtle. Wasser.

Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist 1, das des Sauerstoffs 16;

$$\frac{11,11}{1} = 11,11$$

$$\frac{88,89}{16} = 5,55.$$

Die Quotienten 11,11 und 5,55 verhalten sich wie 2 : 1, und demnach kommt dem Wasser die Formel H^2O zu.

Die prozentische Zusammensetzung der Schwefelsäure ist:

2,1 Gwtle. Wasserstoff,
32,6 „ Schwefel,
65,3 „ Sauerstoff,
100,0 Gwtle. Schwefelsäure.

Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist 1, das des Schwefels 32, das des Sauerstoffs 16;

$$\frac{2,1}{1} = 2,1$$

$$\frac{32,6}{32} = 1,01$$

$$\frac{65,3}{16} = 4,0.$$

Die Quotienten 2,1, 1,01 und 4 verhalten sich wie 2 : 1 : 4 und somit hat die Schwefelsäure die Formel H^2SO^4.

Mit Hilfe der chemischen Gleichungen lassen sich die Gewichtsmengen der Körper bestimmen, welche chemisch auf einander einwirken, sowie die Gewichtsmengen der Produkte, welche durch die chemische Einwirkung entstanden sind. Setzt man unter die chemischen Formeln die Molekulargewichte, so bedarf es nur mehr einer einfachen arithmetischen Gleichung, um diese Fragen zu beantworten. Die Lehre von der Berechnung der Zusammensetzung und der Zersetzungen der Verbindungen wird Stöchiometrie genannt.

Beispiele.

a. Wie viel Jod ist nötig, um 300 gr Quecksilber in Quecksilberjodür zu verwandeln?

b. Wie viel Quecksilber ist nötig, um 200 gr Jod zu Quecksilberjodür zu binden?

c. Wie viel Quecksilberjodür erhält man von 200 gr Jod?

d. Wie viel Quecksilberjodür erhält man von 200 gr Quecksilber?

e. Wie viel Jod ist zur Bildung von 200 gr Quecksilberjodür nötig?

f. Wie viel Quecksilber ist zur Bildung von 200 gr Quecksilberjodür nötig?

All diese Fragen lassen sich durch folgende chemische Gleichung mit Hilfe der Molekulargewichte beantworten:

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber} \\ 2\,.\,200}}{2\,Hg} + \underset{\substack{\text{Jod} \\ 2\ \ 127}}{J^2} = \underset{\substack{\text{Quecksilberjodür} \\ 654}}{Hg^2J^2}$$

d. h. 2 Moleküle = 400 Gwtle. Quecksilber verbinden sich mit 1 Molekül = 254 Gwtle. Jod zu 1 Molekül = 654 Gwtle. Quecksilberjodür.

Ad a. 400 Gwtle. Quecksilber brauchen zur Bildung von Quecksilberjodür 254 Gwtle. Jod.

$$400 : 254 = 300 : x$$
$$x = 190 \text{ gr Jod.}$$

Ad b. 254 Gwtle. Jod brauchen zur Bindung 400 Gwtle. Quecksilber.

$$254 : 400 = 200 : x$$
$$x = 316 \text{ gr Quecksilber.}$$

Ad c. Von 254 Gwtln. Jod erhält man 654 Gwtle. Quecksilberjodür.

$$254 : 654 = 200 : x$$
$$x = 534 \text{ gr Quecksilberjodür.}$$

Ad d. Von 400 Gwtln. Quecksilber erhält man 654 Gwtle. Quecksilberjodür.

$$400 : 654 = 200 : x$$
$$x = 327 \text{ gr Quecksilberjodür.}$$

Ad e. 654 Gwtle. Quecksilberjodür bedürfen zur Bildung 254 Gwtle. Jod.

$$654 : 254 = 200 : x$$
$$x = 77 \text{ gr Jod.}$$

Ad f. 654 Gwtle. Quecksilberjodür bedürfen zur Bildung 400 Gwtle. Quecksilber.

$$654 : 400 = 200 : x$$
$$x = 122 \text{ gr Quecksilber.}$$

---

a. Wie viel Schwefelsäure ist nötig, um aus 200 gr salpetersaurem Kalium die Salpetersäure in Freiheit zu setzen?

b. Wie viel salpetersaures Kalium wird durch 100 gr Schwefelsäure zerlegt?

c. Wie viel Salpetersäure erhält man von 200 gr salpetersaurem Kalium?

d. Wie viel erhält man saures schwefelsaures Kalium aus 200 gr salpetersaurem Kalium?

e. Wie viel salpetersaures Kalium ist nötig, um 200 gr Salpetersäure zu erhalten?

Zur Beantwortung dieser Fragen ist folgende Gleichung mit den entsprechenden Molekulargewichten in Anwendung zu bringen:

KNO^3	+	H^2SO^4	=	HNO^3	+	$HKSO^4$
Salpeters. Kalium		Schwefelsäure		Salpetersäure		Saures schwefels. Kalium
101		98		63		136

Diese Gleichung drückt aus, dafs durch Einwirkung von 1 Molekül oder 98 Gwtln. Schwefelsäure auf 1 Molekül oder 101 Gwtle. salpetersaures Kalium 1 Molekül oder 63 Gwtle. Salpetersäure und 1 Molekül oder 136 Gwtle. saures schwefelsaures Kalium entstehen.

Ad a. Aus 101 Gwtln. salpetersaurem Kalium machen 98 Gwtle. Schwefelsäure die Salpetersäure frei.

$$101 : 98 = 200 : x$$
$$x = 194 \text{ gr Schwefelsäure.}$$

Ad b. 98 Gwtle. Schwefelsäure zerlegen 101 Gwtle. salpetersaures Kalium.

$$98 : 101 = 100 : x$$
$$x = 103 \text{ gr salpetersaures Kalium.}$$

Ad c. Von 101 Gwtln. salpetersaurem Kalium erhält man 63 Gwtle. Salpetersäure.

$$101 : 63 = 200 : x$$
$$x = 124 \text{ gr Salpetersäure.}$$

Ad d. Von 101 Gwtln. salpetersaurem Kalium erhält man 136 Gwtle. saures schwefelsaures Kalium.

$$101 : 136 = 200 : x$$
$$x = 269 \text{ gr saures schwefelsaures Kalium.}$$

Ad e. Um 63 Gwtle. Salpetersäure zu erhalten, sind 101 Gwtle. salpetersaures Kalium nötig.

$$63 : 101 = 200 : x$$
$$x = 320 \text{ gr salpetersaures Kalium.}$$

---

a. Wie viel Phosphorsäure erhält man von 100 gr Phosphor?

b. Wie viel Salpetersäure ist zur Oxydation von 100 gr Phosphor nötig?

c. Wie viel Phosphor wird durch 100 gr Salpetersäure oxydiert?

d. Wie viel Phosphor braucht man, um 100 gr Phosphorsäure zu erhalten?

Die chemische Gleichung lautet:

$$\underset{\substack{\text{Phosphor}\\ 3\,.\,31}}{3P} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\ 5\,.\,63}}{5HNO^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\substack{\text{Phosphorsäure}\\ 3\,.\,98}}{3H^3PO^4} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{5NO}$$

Die Gleichung drückt aus: 3 Moleküle oder 93 Gwtle. Phosphor werden durch 5 Moleküle oder 315 Gwtle. Salpetersäure zu 3 Molekülen oder 294 Gwtln. Phosphorsäure oxydiert.

Ad a. 93 Gwtle. Phosphor geben 294 Gwtle. Phosphorsäure.

$$93 : 294 = 100 : x$$
$$x = 316 \text{ gr Phosphorsäure.}$$

Ad b. 93 Gwtle. Phosphor brauchen zur Oxydation 315 Gwtle. Salpetersäure.

$$93 : 315 = 100 : x$$
$$x = 337 \text{ gr Salpetersäure.}$$

Ad c. 315 Gwtle. Salpetersäure oxydieren 93 Gwtle. Phosphor.

$$315 : 93 = 100 : x$$
$$x = 29 \text{ gr Phosphor.}$$

Ad d. Zu 294 Gwtln. Phosphorsäure braucht man 93 Gwtle. Phosphor.

$$294 : 93 = 100 : x$$
$$x = 31 \text{ gr Phosphor.}$$

Die Elemente können sich nur mit einer bestimmten Anzahl von Atomen andrer Elemente verbinden. So vermag sich Chlor nur mit 1 Atom Wasserstoff zu verbinden; 1 Atom Sauerstoff vermag aber

2 Atome Wasserstoff, 1 Atom Stickstoff, 3 Atome Wasserstoff, und 1 Atom Kohlenstoff 4 Atome Wasserstoff zu binden. Diese atombindende Kraft der Elemente bezeichnet man mit Wertigkeit oder Valenz. Um diese atombindende Kraft zu messen, nimmt man die atombindende Kraft des Wasserstoffs dem Chlor gegenüber gleich 1 an; existiert keine Verbindung des Elementes mit Wasserstoff, so nimmt man das dem Wasserstoff gleichartige Chlor als Mafsstab. Man bezeichnet alle Elemente, von denen 1 Atom gleich Chlor 1 Atom Wasserstoff zu binden vermag, und die sich unter einander in der Weise verbinden, dafs je 1 Atom des einen Elementes 1 Atom eines andern bindet, als einwertig oder monovalent. Da der Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff bindet, wie z. B. im Wasser H^2O, so ist derselbe zweiwertig oder bivalent, der Stickstoff, der 3 Atome Wasserstoff bindet, wie z. B. im Ammoniak NH^3, dreiwertig oder trivalent, der Kohlenstoff, der 4 Atome bindet, wie z. B. im Sumpfgas CH^4, vierwertig oder tetravalent. Es gibt auch Elemente, welche 5 und 6 Wertigkeiten besitzen.

Unter Wertigkeit oder Valenz versteht man daher die Anziehungskraft eines Atoms eines Elementes gegen die Atome des als Einheit angenommenen Wasserstoffs.

Wie 1 Atom eines einwertigen Elementes 1 Atom eines einwertigen Elementes zu binden vermag, so vermag 1 Atom eines zweiwertigen Elementes 1 Atom eines zweiwertigen oder 2 Atome eines einwertigen Elementes zu binden; 1 Atom eines dreiwertigen verbindet sich mit 3 Atomen eines einwertigen oder 1 Atom eines zweiwertigen und 1 Atom eines einwertigen Elementes; 1 Atom eines vierwertigen Elementes mit 4 Atomen eines einwertigen oder 2 Atomen eines zweiwertigen oder mit einer solchen Menge eines ein- und zweiwertigen Elementes, dafs durch die Summe der Wertigkeiten der letzteren die 4 Verwandtschaftseinheiten ausgeglichen sind. Dasselbe ist der Fall bei den fünf- und sechswertigen Elementen.

Die Verbindungen und gegenseitigen Zersetzungen der Elemente erfolgen nach Mafsgabe der Wertigkeiten ihrer Atome. Alle einwertigen Elemente sind daher einander gleichwertig oder äquivalent, ebenso alle zwei-, dreiwertigen etc.; ebenso ist äquivalent 1 Atom eines zweiwertigen Elementes mit 2 Atomen eines einwertigen, ferner 1 Atom eines dreiwertigen Elementes mit 3 Atomen eines einwertigen oder 1 Atom eines zweiwertigen und 1 Atom eines einwertigen Elements etc.

Die Wertigkeit der Atome steht zu den Aequivalentgewichten in naher Beziehung. Das Aequivalentgewicht ist die Gewichtsmenge eines Elementes, welche 1 Gewichtsteil Wasserstoff in chemischen

Verbindungen zu ersetzen vermag. Da sich 1 Atom = 35,5 Gwtle. Chlor mit 1 Atom = 1 Gwtl. Wasserstoff verbindet, so ist auch 35,5 das Aequivalentgewicht des Chlors. Das Atomgewicht und Aequivalentgewicht fällt bei den einwertigen Elementen zusammen. 1 Atom = 16 Gwtle. Sauerstoff verbindet sich mit 2 Atomen = 2 Gwtle. Wasserstoff. 1 Gwtl. Wasserstoff bindet also nur 8 Gwtle. Sauerstoff, und folglich ist 8 das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs. 1 Atom = 14 Gwtle. Stickstoff verbindet sich mit 3 Atomen = 3 Gwtle. Wasserstoff. 1 Gwtl. Wasserstoff bindet also nur $\frac{14}{3} = 4{,}66$ Gwtle. Stickstoff, und letztere Zahl ist daher das Aequivalentgewicht des Stickstoffs. 1 Atom = 12 Gwtle. Kohlenstoff verbindet sich mit 4 Atomen = 4 Gwtle. Wasserstoff. 1 Gwtl. Wasserstoff bindet daher nur $\frac{12}{4} = 3$ Gwtle. Kohlenstoff, und diese Zahl entspricht dem Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs.

Man findet daher das Aequivalentgewicht eines Elementes, wenn man sein Atomgewicht durch den Wertigkeitscoeffizienten dividiert.

Man bezeichnet die Wertigkeiten der Elemente entweder durch Striche oder durch römische Zahlen, welche man oben rechts dem Symbole anfügt, z. B.:

$$Cl', \quad O'', \quad N''', \quad C'''' \text{ oder } C^{IV}.$$

Die Wertigkeiten der Elemente unter sich bezeichnet man mit je einem Strich zwischen den Atomen, z. B.:

$$H' - Cl'$$
Chlorwasserstoff

$$Ca'' = O''$$
Calciumoxyd

$$N''' \equiv H^3 \text{ oder } N''' \begin{cases} H' \\ H' \\ H' \end{cases}$$
Ammoniak

$$C^{IV} \equiv H^4 \text{ oder } C^{IV} \begin{cases} H' \\ H' \\ H' \\ H' \end{cases}$$
Sumpfgas

$$C^{IV} \begin{cases} O'' \\ O'' \end{cases}$$
Kohlensäureanhydrid

$$P^{V} \begin{cases} O'' \\ Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{cases}$$
Phosphoroxychlorid

Treten mehrere Atome zu einem Molekül zusammen, so reihen sich diese kettenförmig aneinander, indem sie mit ein, zwei, drei etc. Wertigkeiten zusammenhängen.

$$K' - O' - H' = KOH$$
Kaliumhydroxyd

$$Cl' - O'' - O'' - O'' - H' = HClO^3$$
Chlorsäure

$$Ca'' \begin{cases} O'' - H' \\ O'' - H' \end{cases} = Ca(CH)^2$$
Calciumhydroxyd

$$H' - O'' - N^{V} \begin{cases} O'' \\ O'' \end{cases} = HNO^3$$
Salpetersäure

$$O'' = P^{v}\begin{array}{l} \diagup O'' - H' \\ - O'' - H' \\ \diagdown O'' - H' \end{array} = H^3PO^4$$

Phosphorsäure

$$C^{iv} \equiv N^{v} - H' = (CN)H$$

Cyanwasserstoff

$$O'' = C^{iv}\begin{array}{l} \diagup O'' - K' \\ \diagdown O'' - K' \end{array} = K^2CO^3$$

Kohlensaures Kalium

$$S''\begin{array}{l} \diagup O'' - O'' \diagdown \\ \diagdown O'' - O'' \diagup \end{array} Ba'' = BaSO^4$$

Schwefelsaures Baryum

Die Wertigkeit der Elemente ist keine unveränderliche. So kann sich Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon bald mit 3 Atomen, bald mit 5 Atomen eines einwertigen Elementes verbinden. Sie sind daher 3- und 5wertig.

Verbinden sich zwei oder mehrere Atome der Elemente miteinander, so werden nicht immer alle Wertigkeiten der Atome ausgeglichen, sondern es kann eine Anzahl der vorhandenen Wertigkeiten frei bleiben. Solche Verbindungen heifsen u n g e s ä t t i g t e; z. B.:

$$\begin{array}{l} C^{iv} = O'' = CO \\ \| \end{array}$$

Kohlenoxyd

$$\begin{array}{l} N''' = O'' = NO \\ | \end{array}$$

Stickoxyd

$$\begin{array}{l} Pt^{iv}\begin{array}{l} \diagup Cl' \\ \diagdown Cl' \end{array} = PtCl^2 \\ \| \end{array}$$

Platinchlorür

$$\begin{array}{l} Au''' = O'' = AuO \\ | \end{array}$$

Goldoxyd

$$\begin{array}{l} Sb^{v}\begin{array}{l} \diagup Cl' \\ - Cl' \\ \diagdown Cl' \end{array} = SbCl^3 \\ \| \end{array}$$

Antimonchlorür

$$\begin{array}{l} Fe^{iv}\begin{array}{l} \diagup Cl' \\ \diagdown Cl' \end{array} = FeCl^2 \\ \| \end{array}$$

Eisenchlorür

$$\begin{array}{l} Fe^{iv} = O'' = FeO \\ \| \end{array}$$

Eisenoxydul

Sind jedoch in einer Verbindung die Wertigkeiten der Atome vollkommen ausgeglichen, so sind dieses g e s ä t t i g t e Verbindungen; z. B.:

$$\begin{array}{l} H' \diagdown \\ H' \diagup \end{array} O'' = H^2O$$

Wasser

$$Ca''\begin{array}{l} \diagup Cl' \\ \diagdown Cl' \end{array} = CaCl^2$$

Chlorcalcium

$$C^{iv}\begin{array}{l} /\!\!/ O'' \\ \backslash\!\!\backslash O'' \end{array} = CO^2$$

Kohlensäureanhydrid

$$N'''\begin{array}{l} \diagup H' \\ - H' \\ \diagdown H' \end{array} = NH^3$$

Ammoniak

$$\begin{array}{l} \quad\ \diagup O'' \\ P^{v} \equiv O'' \\ \quad\ \diagdown O'' \diagdown \\ \qquad\qquad O'' = P^2O^5 \\ \quad\ \diagup O'' \diagup \\ P^{v} \equiv O'' \\ \quad\ \diagdown O'' \end{array}$$

Phosphorpentoxyd

$$O'' = P^{v}\begin{array}{l} \diagup O'' - Na' \\ - O'' - Na' \\ \diagdown O'' - Na' \end{array} = Na^3PO^4$$

Phosphorsaures Natrium

Während die ungesättigten Verbindungen *offene* Moleküle besitzen und deshalb noch weitere Atome bis zu ihrer Sättigung aufnehmen können, sind in den gesättigten Verbindungen die Moleküle *geschlossen*; letztere können keine weiteren Moleküle mehr aufnehmen.

Gesättigte Verbindungen verschiedener Verbindungen können sich noch zu sogenannten *Molekularverbindungen* vereinigen, wie dieses der Fall ist bei der Bildung der Doppelsalze, sowie bei der Verbindung der Salze mit Krystallwasser; z. B.:

$2KCl, PtCl^4$ = Kaliumplatinchlorid,
$FeSO^4, 7H^2O$ = krystall. schwefelsaures Eisenoxydul.

Oftmals entstehen gesättigte Verbindungen dadurch, dafs gleichartige Atome sich mit einer oder mehreren Wertigkeiten unter sich verbinden; im Schwefligsäureanhydrid bindet z. B. das zweiwertige Atom Schwefel je 1 Wertigkeit der zwei zweiwertigen Sauerstoffatome, während sich die beiden noch freien Wertigkeiten der Sauerstoffatome unter sich binden: $S''\langle \begin{smallmatrix} O'' \\ | \\ O'' \end{smallmatrix}$. Solch eine gesättigte Verbindung kann aber noch ein oder mehrere zweiwertige Atome aufnehmen, indem die gegenseitige Bindung der gleichartigen Atome aufgehoben und zwei Wertigkeiten frei gemacht werden; z. B.:

$$S''\langle \begin{smallmatrix} O'' \\ O'' \end{smallmatrix} \rangle O''$$

Schwefelsäureanhydrid

Auch zwischen den gleichartigen Atomen einiger mehrwertiger Metalle findet eine gegenseitige Bindung mit ein oder mehreren Wertigkeiten statt, wodurch jedes Atom ein oder mehrere Wertigkeiten einbüfst; es kann dann nur der Rest der Wertigkeiten durch andere Atome gesättigt werden. Ein solcher, durch Bindung zweier gleichartiger Elementaratome entstandener Atomkomplex heifst *Elementradical*.

Quecksilber ist z. B. ein zweiwertiges Element. Es gibt aber Verbindungen, in welchen 2 Atome Quecksilber, welche doch 4 Wertigkeiten besitzen, mit 2 Atomen des einwertigen Chlors, oder Jods, oder mit 1 Atom des zweiwertigen Sauerstoffs oder des zweiwertigen Schwefels verbunden sind. In diesen Verbindungen nimmt man die 2 Atome Quecksilber mit je einer Wertigkeit unter sich verbunden an, so dafs nur mehr 2 Wertigkeiten zur Bindung andrer Atome übrig bleiben. Dasselbe ist der Fall beim Kupfer.

$$\begin{array}{l} Hg'' - Cl' \\ \quad | \\ Hg'' - Cl' \end{array} = Hg^2Cl^2 \qquad \begin{array}{l} Hg'' \\ \quad | \\ Hg'' \end{array}\!\!> O'' = Hg^2O$$

Quecksilberchlorür Quecksilberoxydul

Eisen, Chrom, Mangan, Aluminium, Kobalt und Uran sind vierwertige Metalle. Ausser einigen ungesättigten Verbindungen dieser Metalle, in welchen 1 Atom Metall mit 1 Atom eines zweiwertigen oder 2 Atomen eines einwertigen Elementes verbunden ist (a), gibt es Verbindungen, in welchen 2 Atome dieser Metalle, welche 8 Wertigkeiten besitzen, mit 6 Atomen eines einwertigen oder 3 Atomen eines zweiwertigen Elementes verbunden sind. Auch hier haben sich die beiden Atome der Metalle durch je eine Wertigkeit gesättigt, so dass nur 6 Wertigkeiten frei bleiben (b).

Um diese Elementradicale zu bezeichnen, durchstreicht man öfters das Symbol eines solchen Elementes mit einem Horizontalstrich, wie ~~Fe~~, ~~Al~~, ~~Cr~~ etc.

a. $$Fe^{IV} = O'' = FeO \qquad Fe^{IV}\!\!<\!\begin{array}{l} Cl' \\ Cl' \end{array} = FeCl^2$$

Eisenoxydul Eisenchlorür

b. $$\begin{array}{l} Fe^{IV}\!\!<\!\begin{array}{l} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{array} \\ \quad | \\ Fe^{IV}\!\!<\!\begin{array}{l} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{array} \end{array} = Fe^2Cl^6 = \overline{Fe}Cl^6$$

Eisenchlorid

$$\begin{array}{l} Fe^{IV}\!\!<\, O'' \\ \quad | \qquad > O'' \\ Fe^{IV}\!\!<\, O'' \end{array} = Fe^2O^3 = \overline{Fe}O^3$$

Eisenoxyd

Diese gegenseitige teilweise Bindung der Wertigkeiten gleichartiger Atome findet sich besonders auch in Verbindungen, in welchen mehrere Kohlenstoffatome vorkommen.

So besitzen 2 Kohlenstoffatome, trotzdem sie je 4 Wertigkeiten besitzen, nur 6 freie Wertigkeiten, 3 Kohlenstoffatome nur 8, 4 Atome Kohlenstoff nur 10 freie Wertigkeiten.

$$\begin{array}{l} C^{IV}\equiv \\ | \\ C^{IV}\equiv \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^{IV}\equiv \\ | \\ C^{IV}= \\ | \\ C^{IV}\equiv \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^{IV}\equiv \\ | \\ C^{IV}= \\ | \\ C^{IV}= \\ | \\ C^{IV}\equiv \end{array}$$

In den sogenannten aromatischen Verbindungen, welche 6 Atome Kohlenstoff besitzen, sind letztere so aneinander gekettet, dass sie sich abwechselnd mit ein und zwei Wertigkeiten binden, und von den 24 Wertigkeiten der 6 Kohlenstoffatome nur mehr 6 Wertigkeiten zur Bindung andrer Atome frei sind.

```
     |   |
     C — C
    //     \\
 — C         C —
    \       /
     C ═ C
     |   |
```

Zusammengesetzte Radicale sind ungesättigte Atomgruppen ungleichartiger Elemente, deren Wertigkeiten sich durch gegenseitige Bindung teilweise ausgeglichen haben, so dass sie nur mehr den Rest ihrer Wertigkeiten zur Bindung anderer Atome oder Atomgruppen verwenden können. Die Wertigkeit eines zusammengesetzten Radicals ist gleich der Differenz zwischen den Wertigkeiten eines der Atome und der Summe der Wertigkeiten der übrigen Atome. Diese Atomgruppen lassen sich im Verhältnis ihrer Wertigkeiten von einer Verbindung in die andere übertragen, und verhalten sich in den Verbindungen wie Elemente. Manche dieser Radicale sind in freiem Zustande bekannt, andere nicht. Um eine solche Atomgruppe in einer Verbindung zu bezeichnen, setzt man die ein solches Radical bildenden Symbole in eine Klammer. Die Wertigkeit derselben bezeichnet man durch Striche oder römische Zahlen oben rechts der Klammer.

Einwertige zusammengesetzte Radicale sind: $(OH)'$ $(ClO)'$ $(NO)'$ $(NO^2)'$ $(AsO)'$ $(SbO)'$ $(ClO^3)'$ $(CN)'$ etc.

Zweiwertige Radicale sind: $(SO)''$ $(CO)''$ $(SO^2)''$ $(CrO^2)''$ etc.

Dreiwertige Radicale sind: $(PO)'''$ $(AsO)'''$ $(SbO)'''$.

AsO und SbO kommen sowohl ein- als dreiwertig vor.

Das Molekül eines ungeradwertigen (ein- oder dreiwertigen) zusammengesetzten Radicals besteht aus 2 Atomgruppen; denn nur diese nehmen den Raum von 2 Volumina Wasserstoff ein. Z. B.:



Dicyan Dimethyl

Nur das Stickstoffoxydul NO und das Stickstoffdioxyd NO^2 machen eine Ausnahme, indem 1 Atomgruppe bereits den Raum von 2 Volumina Wasserstoff einnimmt, und demnach auch schon 1 Molekül darstellt.

Auch bei den zweiwertigen Radicalen erfüllt 1 Atomgruppe im freien Zustande den Raum von 2 Volumina Wasserstoff und fällt daher Atom und Molekül zusammen. So drückt $(SO^2)''$ $(CO)''$ etc. ein Atom und ein Molekül aus.

Zusammenstellung einiger Elemente nach ihrer Wertigkeit.

Einwertige:
Wasserstoff,
Chlor,
Brom,
Jod,
Fluor,
Kalium,
Natrium,
Lithium,
Silber.

Zweiwertige:
Sauerstoff,
Schwefel,
Selen,
Baryum,
Strontium,
Blei,
Magnesium,
Zink,
Cadmium,
Kupfer,
Quecksilber.

Dreiwertige:
Bor,
Wismuth,
Gold.

Drei- und fünfwertige:
Stickstoff,
Phosphor,
Arsen,
Antimon.

Vierwertige:
Kohlenstoff,
Silicium,
Zinn,
Eisen,
Mangan,
Nickel,
Kobalt,
Platin.

Sechswertige:
Wolfram,
Molybdän,
Uran.

Chemische Formeln. Man unterscheidet empirische und rationelle Formeln. Drückt die chemische Formel nur die Art und die Zahl der in einem Molekül einer Verbindung enthaltenen Elemente aus, ohne auf die Gruppierung der Atome im Moleküle Rücksicht zu nehmen, so ist dieses eine empirische Formel; z. B.: HNO^3 = Salpetersäure, H^2SO^4 = Schwefelsäure, H^3PO^4 = Phosphorsäure.

Wird jedoch durch die Formel die Konstitution der Verbindung ausgedrückt, d. h. wird die Bindung der Atome infolge ihrer Wertigkeiten im Moleküle berücksichtigt, und werden die zu einem zusammengesetzten Radical verbundenen Atome in der Verbindung bezeichnet, so erhält man eine rationelle Formel: z. B. $(OH)NO^2$ = Salpetersäure, $(OH)^2SO^2$ = Schwefelsäure, $(OH)^3PO$ = Phosphorsäure.

Sieht man davon ab, dass einzelne Atome zu zusammengesetzten Radicalen verbunden in der Verbindung existieren, und zieht man nur die Lagerung der Atome im Moleküle nach Mafsgabe ihrer Wertigkeit in Betracht, so nennt man eine solche Formel Strukturformel. Bei dieser werden die einzelnen Atome mit so viel Strichen, als Wertigkeiten ausgeglichen wurden, verbunden; z. B.:

$$H' - O'' - N^v \begin{matrix} \diagup O'' \\ \diagdown O'' \end{matrix} = HNO^3$$

Salpetersäure

$$\begin{matrix} H' - O'' - O'' \diagdown \\ H' - O'' - O'' \diagup \end{matrix} S'' = H^2SO^4$$

Schwefelsäure

$$\begin{matrix} H' - O'' \diagdown \\ H' - O'' - \\ H' - O'' \diagup \end{matrix} P^v = O'' = H^3PO^4$$

Phosphorsäure

Mit Hilfe der Strukturformeln läfst sich die verschiedene Lagerung der Atome im Moleküle bei den isomeren Körpern zur Anschauung bringen.

Isomere Körper sind solche, welche eine gleiche prozentische Zusammensetzung besitzen, denen jedoch verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zukommen. Besitzen diese Körper eine gleiche Anzahl gleichartiger Atome im Moleküle, besitzen sie also ein gleiches Molekulargewicht, so nennt man sie metamer. Haben jedoch diese Körper eine verschiedene Anzahl gleichartiger Atome im Moleküle, besitzen sie also ein verschiedenes Molekulargewicht, so heifsen sie polymer. Man erklärt sich diese Erscheinung dadurch, dafs man eine verschiedene Lagerung und Bindung der Atome im Moleküle annimmt, welche durch die Strukturformel zum Ausdruck kommt.

Metamere Körper sind z. B. Propionsäure, Essigsäure-Methyläther, Ameisensäure-Aethyläther. Alle 3 besitzen die gleiche empirische Formel $C^3H^6O^2$ und das Molekulargewicht = 78. Ihre Strukturformel zeigt aber an, dafs sie im Moleküle eine verschiedene Lagerung der Atome besitzen, und demnach verschiedene Körper darstellen.

Propionsäure: $CH^3 - CH^2 - CO . OH$.
Essigsäure-Methyläther: $CH^3 - CO . OCH^3$.
Ameisensäure-Aethyläther: $H - CO . OC^2H^5$.

Polymere Körper sind z. B.

Aethylen = C^2H^4,
Propylen = C^3H^6,
Butylen = C^4H^8,
Amylen = C^5H^{10} etc.

Alle diese Körper haben eine gleiche prozentische Zusammensetzung, und zwar bestehen sie aus 85,71 Proz. Kohlenstoff und 14,29 Proz. Wasserstoff. Ihre Formeln sind aber ein einfaches Multiplum von CH^2 und sie besitzen deshalb auch ein verschiedenes Molekulargewicht.

Einteilung der Elemente. Man teilt die Elemente meist in zwei Hauptgruppen, nämlich in Metalloide und Metalle. Doch lassen sich keine scharfen Grenzen ziehen, indem es Elemente gibt, die zu der einen oder andern Gruppe gezählt werden können. Die Metalloide zeichnen sich dadurch aus, dafs sie keinen Metallglanz besitzen, schlechte Leiter der Wärme und Elektrizität sind, und einen mehr elektronegativen Charakter haben, indem sie durch den elektrischen Strom meist am positiven Pole abgeschieden werden. Die Metalle dagegen besitzen einen Metallglanz, ein meist höheres spezifisches Gewicht, sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität und haben einen mehr elektropositiven Charakter, da sie durch den elektrischen Strom meist am negativen Pole abgeschieden werden.

Zu den Metalloiden rechnet man:

Wasserstoff,	Stickstoff,
Chlor,	Bor,
Brom,	Phosphor,
Jod,	Arsen,
Fluor,	Antimon,
Sauerstoff,	Kohlenstoff,
Schwefel,	Silicium.
Selen,	

Metalle sind:

Kalium,	Zink,
Natrium,	Kupfer,
Lithium,	Quecksilber,
Baryum,	Wismuth,
Strontium,	Eisen,
Calcium,	Mangan,
Magnesium,	Gold,
Blei,	Silber etc.

Auch nach ihrer Wertigkeit oder Valenz lassen sich die Metalle in Gruppen teilen.

Einteilung der chemischen Verbindungen. Ihrem chemischen Charakter nach unterscheidet man die chemischen Verbindungen in Säuren, Basen, Salze und indifferente Körper.

Säuren sind Verbindungen der Metalloide oder zusammengesetzter elektronegativer Radicale mit Wasserstoff oder Wasserstoff und Sauerstoff (Hydroxyl OH) oder Wasserstoff und Schwefel (Hydrosulfyl SH).

Man unterscheidet Haloidsäuren, Oxysäuren und Sulfosäuren.

Haloidsäuren sind Verbindungen des Wasserstoffs mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Selen, Tellur. Die ersten 4 Elemente werden auch Halogene, Salzbildner, genannt, weil sie sich mit Metallen direkt zu Salzen vereinigen.

Man bezeichnet dieselben, indem man entweder die Namen der Metalloide mit Wasserstoff nebeneinander setzt, oder an Wasserstoff das Metalloid mit der Endung id anhängt; z. B.:

ClH
Chlorwasserstoff oder Wasserstoffchlorid

BrH
Bromwasserstoff oder Wasserstoffbromid

H^2S
Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid

H^2Se
Selenwasserstoff oder Wasserstoffselenid

Oxysäuren oder Sauerstoffsäuren sind Verbindungen von Wasserstoff und Sauerstoff, OH = Hydroxyl, mit Metalloiden oder zusammengesetzten elektronegativen, sauerstoffhaltigen Radicalen. Je nach der Anzahl Wasserstoffatome, welche in den Oxysäuren durch Metallatome oder elektropositive Radicale ersetzt werden können, unterscheidet man mono-, di- und polyhydrische (ein-, zwei- und mehrbasische) Säuren.

Ihrer Construktion nach kann man die Oxysäuren entstanden denken aus 1, 2, 3 oder mehreren Molekülen Wasser, indem ein Teil der Wasserstoffatome durch ein Metalloid oder elektronegatives Radical (Säureradical) ersetzt wurde.

Die monohydrischen (einbasischen) Oxysäuren leiten sich von 1 Molekül Wasser ab; 1 Atom Wasserstoff ist ersetzt durch ein einwertiges Metalloid oder Säureradical.

$H' - O'' - H'$
Wasser

$Cl' - O'' - H' = Cl(OH)$
Unterchlorige Säure

$O'' = N''' - O'' - H' = NO(OH)$
Salpetrige Säure

$\left.\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right\rangle N^{v} - O'' - H' = NO^2(OH)$
Salpetersäure

$$(J' - O'' - O'') - O'' - H' \quad = \quad JO^2(OH)$$

Jodsäure

Die **dihydrischen** (zweibasischen) Säuren leiten sich ab von 2 Molekülen Wasser, in welchen 2 Atome Wasserstoff durch ein zweiwertiges Säureradical vertreten sind.

$$\left\{\begin{matrix} H' - O'' - H' \\ H' - O'' - H' \end{matrix}\right. \qquad S''\begin{matrix} \diagup O'' - O'' - H' \\ \diagdown O'' - O'' - H' \end{matrix} \quad = \quad SO^2(OH)^2$$

2 Moleküle Wasser — Schwefelsäure

$$Cr''\begin{matrix} \diagup O'' - O'' - H' \\ \diagdown O'' - O'' - H' \end{matrix} \quad = \quad CrO^2(OH)^2$$

Chromsäure

$$O'' = C^{IV}\begin{matrix} \diagup O'' - H' \\ \diagdown O'' - H' \end{matrix} \quad = \quad CO(OH)^2$$

Kohlensäure

$$Mn''\begin{matrix} \diagup O'' - O'' - H' \\ \diagdown O'' - O'' - H' \end{matrix} \quad = \quad MnO^2(OH)^2$$

Mangansäure

Die **trihydrischen** (dreibasischen) Säuren leiten sich ab von 3 Molekülen Wasser, in welchen 3 Atome Wasserstoff durch ein dreiwertiges Metalloid oder Säureradical vertreten sind.

$$\left\{\begin{matrix} H'-O''-H' \\ H'-O''-H' \\ H'-O''-H' \end{matrix}\right. \qquad B'''\begin{matrix} \diagup O''-H' \\ - O''-H' \\ \diagdown O''-H' \end{matrix} \quad = \quad B(OH)^3$$

3 Moleküle Wasser — Borsäure

$$O'' = P^{V}\begin{matrix} \diagup O''-H' \\ - O''-H' \\ \diagdown O''-H' \end{matrix} \quad = \quad PO(OH)^3$$

Phosphorsäure

$$O'' = Sb^{V}\begin{matrix} \diagup O''-H' \\ - O''-H' \\ \diagdown O''-H' \end{matrix} \quad = \quad SbO(OH)^3$$

Antimonsäure

Die **tetrahydrischen** (vierbasischen) Säuren leiten sich ab von 4 Molekülen Wasser, in welchen 4 Atome Wasserstoff durch ein vierwertiges Metalloid oder Säureradical ersetzt sind.

$$Si^{IV}\begin{matrix} \diagup O''-H' \\ \diagup O''-H' \\ \diagdown O''-H' \\ \diagdown O''-H' \end{matrix} \quad = \quad Si(OH)^4$$

Siliciumsäure

$$Sn^{IV}\begin{cases}O''-H'\\O''-H'\\O''-H'\\O''-H'\end{cases} = Sn(OH)^4$$

Zinnsäure

Auf ganz analoge Weise bilden sich die pentahydrischen und hexahydrischen Säuren aus 5 und 6 Molekülen Wasser.

Benennung der Oxysäuren. 1) Man bezeichnet die Säuren nach dem Metalloid, das sie enthalten, durch Anhängung des Wortes „Säure"; z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder nach der Abstammung, z. B. Salpetersäure.

2) Besitzen 2 Säuren die gleichen Metalloide in ihren Radicalen, so wird die sauerstoffreichere Verbindung wie oben mit Säure, die sauerstoffärmere dadurch gekennzeichnet, dafs man den Namen des Elementes durch Anhängung der Silbe „ige" in ein Adjektiv verwandelt und dem Worte „Säure" beifügt; z. B.:

$As'''O(OH)$	$As^{V}O(OH)^3$;	$SeO(OH)$	$SeO^2(OH)^2$
Arsenige Säure	Arsensäure	Selenige Säure	Selensäure

3) Enthalten 3 Säuren das nämliche Metalloid im Radical, so wird die sauerstoffärmste Säure dadurch bezeichnet, dafs man an den adjektivisch gebrauchten Namen des Elementes mit der Nachsilbe „ige" die Vorsilbe „unter" anhängt. Die beiden andern Säuren werden wie in Nr. 2 bezeichnet; z. B.:

$P^{V}O\begin{cases}H\\H\\OH\end{cases}$	$P^{V}O\begin{cases}H\\OH\\OH\end{cases}$	$P^{V}O\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$
Unterphosphorige Säure	Phosphorige Säure	Phosphorsäure

4) Sind 4 Verbindungen mit gleichem Metalloide im Radical vorhanden, so wird die sauerstoffreichste, welche mehr Sauerstoff besitzt als die Säure, durch die Vorsilbe „über" bezeichnet. Die übrigen Säuren erhalten die Namen wie bei Nr. 3 angegeben; z. B.:

$Cl(OH)$	$ClO(OH)$	$ClO^2(OH)$	$ClO^3(OH)$
Unterchlorige Säure	Chlorige Säure	Chlorsäure	Ueberchlorsäure

5) Enthält eine Säure mehr Sauerstoff als die mit der Endsilbe „ige", jedoch weniger als die einfach mit Säure bezeichnete, so wird dem Säurenamen die Vorsilbe „unter" angefügt; z. B.:

$SO^2\begin{cases}SH\\OH\end{cases}$	$SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$S^2O^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Unterschweflige Säure	Schweflige Säure	Unterschwefelsäure	Schwefelsäure

Sulfosäuren sind Verbindungen von Schwefel und Wasserstoff (Hydrosulfid SH) mit elektronegativen, schwefelhaltigen Radicalen.

Man kann sie betrachten als Oxysäuren, in welchen aller Sauerstoff durch äquivalente Mengen von Schwefel ersetzt ist. Man leitet sie ab von 2 oder mehreren Molekülen Schwefelwasserstoff, in welchen die Hälfte des Wasserstoffs durch ein einfaches oder zusammengesetztes, schwefelhaltiges Radical ersetzt ist.

Man bezeichnet die Sulfosäuren, indem man vor die entsprechende Oxysäure „Sulfo" oder „Sulf" setzt.

$$\left\{\begin{array}{l} H' - S'' - H' \\ H' - S'' - H' \end{array}\right. \qquad S'' = C^{IV}\!\!\left\langle\begin{array}{l} S'' - H' \\ S'' - H' \end{array}\right. = CS(SH)^2$$

2 Moleküle Schwefelwasserstoff — Sulfokohlensäure

$$\left\{\begin{array}{l} H' - S'' - H' \\ H' - S'' - H' \\ H' - S'' - H' \end{array}\right. \qquad S'' = Sb^{V}\!\!\left\langle\begin{array}{l} S'' - H' \\ S'' - H' \\ S'' - H' \end{array}\right. = SbS(SH)^3$$

3 Moleküle Schwefelwasserstoff — Sulfantimonsäure

$$\left\{\begin{array}{l} H' - S'' - H' \\ H' - S'' - H' \\ H' - S'' - H' \\ H' - S'' - H' \end{array}\right. \qquad Sn^{IV}\!\!\left\langle\begin{array}{l} S'' - H' \\ S'' - H' \\ S'' - H' \\ S'' - H' \end{array}\right.$$

4 Moleküle Schwefelwasserstoff — Sulfozinnsäure

Tritt aus einem oder mehreren Molekülen einer Oxysäure sämtlicher Wasserstoff in Form von Wasser aus, so entstehen Säureanhydride. Bei den 2- und 4-basischen Oxysäuren findet dieser Austritt von Wasser an einem Säuremolekül (a), bei den 1- und 3-basischen Säuren an zwei Molekülen der Säure statt (b).

a. $SO^2(OH)^2 - H^2O = SO^2 - O$

Schwefelsäure — Wasser — Schwefelsäureanhydrid

$Si(OH)^4 - 2H^2O = SiO^2$

Kieselsäure — Wasser — Kieselsäureanhydrid

b. $2[NO^2(OH)] - H^2O = \left.\begin{array}{l} NO^2 \\ NO^2 \end{array}\right\} O$

Salpetersäure — Wasser — Salpetersäureanhydrid

$2[PO(OH)^3] - 3H^2O = \left.\begin{array}{l} OPO \\ OPO \end{array}\right\} O$

Phosphorsäure — Wasser — Phosphorsäureanhydrid

Tritt aus einem oder mehreren Molekülen einer Oxysäure der Wasserstoff nur teilweise in Form von Wasser aus, so entstehen die Anhydrosäuren.

$P^{V}O(OH)^3 - H^2O = P^{V}O\left\{\begin{array}{l} O \\ OH \end{array}\right.$

Phosphorsäure — Wasser — Metaphosphorsäure

$$2P^{v}O(OH)^{3} - H^{2}O = O\begin{cases}P^{v}O\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\P^{v}O\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{cases}$$

Phosphorsäure — Wasser — Pyrophosphorsäure

$$B'''(OH)^{3} - H^{2}O = B'''\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

Borsäure — Wasser — Monohydrische Borsäure

Tritt aus den Sulfosäuren der Wasserstoff in Form von Schwefelwasserstoff aus, so entstehen die Sulfanhydride.

$$CS(SH)^{2} - H^{2}S = CS^{2}$$

Sulfokohlensäure — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Sulfocarbonsäureanhydrid

Die Anhydride der Säuren werden auch als Oxyde der betreffenden Elemente bezeichnet, indem man vor das Wort Oxyd die Zahl der vorhandenen Sauerstoffatome mit griechischen Namen setzt; z. B.:

$O(BO)^{2}$ = Borsäureanhydrid oder Bortrioxyd,
$O(SO)^{2}$ = Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeltrioxyd,
$O(SiO)$ = Kieselsäureanhydrid oder Siliciumdioxyd,
$O(OPO)^{2}$ = Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentoxyd.

Basen sind Verbindungen eines oder mehrerer Hydroxyle (Wasserreste OH) mit elektropositiven Elementen (Metalle) oder Verbindungen von einem oder mehreren Hydrosulfylen (SH) mit Metallen. Erstere heifsen Hydroxyde, letztere Hydrosulfide.

Die Hydroxyde, früher Oxydhydrate genannt, leiten sich ab von einem oder mehreren Molekülen Wasser, in welchen die Hälfte Wasserstoff durch ein Metall vertreten ist. Je nach der Anzahl der Wasserstoffatome, welche ein Molekül Base enthält, unterscheidet man mono-, di-, tri- und polyhydrische Basen (ein-, zwei-, drei- und mehrsäurige Basen).

Die monohydrischen Basen leiten sich ab von 1 Molekül Wasser, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch ein einwertiges Metall vertreten ist; z. B.:

$$H' - O'' - H' \qquad K' - O'' - H' = K(OH)$$

Wasser — Kaliumhydroxyd

Die dihydrischen Basen leiten sich ab von 2 Molekülen Wasser, in denen 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom eines zweiwertigen Metalles ersetzt sind; z. B.:

$$\begin{cases}H' - O'' - H'\\H' - O'' - H'\end{cases} \qquad Ca''\begin{cases}O'' - H'\\O'' - H'\end{cases} = Ca(OH)^{2}$$

2 Moleküle Wasser — Calciumhydroxyd

$$\mathrm{Mg''}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases} = \mathrm{Mg(O\,H)^2}.$$

Magnesiumhydroxyd

Die **trihydrischen** Basen leiten sich ab von 3 Molekülen Wasser, in welchen 3 Atome Wasserstoff durch 1 Atom eines dreiwertigen Metalles ersetzt sind; z. B.:

$$\begin{Bmatrix}\mathrm{H'-O''-H'}\\ \mathrm{H'-O''-H'}\\ \mathrm{H'-O''-H'}\end{Bmatrix} \qquad \mathrm{Bi'''}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases} = \mathrm{Bi(O\,H)^3}$$

3 Moleküle Wasser — Wismuthydroxyd

Die **tetrahydrischen** Basen leiten sich ab von 4 Molekülen Wasser, die **hexahydrischen** von 6 Molekülen Wasser. Bei ersteren sind 4 Atome Wasserstoff durch ein vierwertiges Metall (a), bei letzteren 6 Atome Wasserstoff durch ein sechswertiges Elementradical (b) (siehe Seite 18) vertreten.

$$\text{a.}\quad \mathrm{Sn^{IV}}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases} = \mathrm{Sn(OH)^4}$$

Metazinnhydroxyd

$$\text{b.}\quad \begin{array}{l}\mathrm{Mn^{IV}}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases}\\ \quad| \\ \mathrm{Mn^{IV}}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases}\end{array} = \mathrm{Mn^{VI}(OH)^6} \qquad \begin{array}{l}\mathrm{Al^{IV}}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases}\\ \quad| \\ \mathrm{Al^{IV}}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases}\end{array} = \mathrm{Al^{VI}(O\,H)^6}$$

Manganhydroxyd — Aluminiumhydroxyd

Die Basen werden in der Weise bezeichnet, dafs man an den Namen des Metalls „Hydroxyd“ anfügt. Bildet ein Metall zwei Hydroxyde, wie dieses der Fall ist bei Kupfer, Quecksilber, Mangan, Eisen, Chrom etc., so heifst das sauerstoffärmere **Hydroxydul**, das sauerstoffreichere **Hydroxyd**.

$$\begin{array}{l}\mathrm{Cu''-O''-H'}\\ \;| \\ \mathrm{Cu''-O''-H'}\end{array} = \mathrm{Cu^2(O\,H)^2} = \mathrm{Cu(O\,H)^2}$$

Kupferhydroxydul

$$\mathrm{Cu''}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases} = \mathrm{Cu(O\,H)^2} \qquad \begin{array}{l}\mathrm{Fe^{IV}}\\ \;\|\end{array}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases} = \mathrm{Fe(O\,H)^2}$$

Kupferhydroxyd — Eisenhydroxydul

$$\begin{array}{l}\mathrm{Fe^{IV}}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases}\\ \quad| \\ \mathrm{Fe^{IV}}\begin{cases}\mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\\ \mathrm{O''-H'}\end{cases}\end{array} = \mathrm{Fe^2(O\,H)^6} = \mathrm{Fe(O\,H)^6}$$

Eisenhydroxyd

Die Hydrosulfide, auch Sulfobasen genannt; können abgeleitet werden von Schwefelwasserstoff, in welchem die Hälfte Wasserstoff durch ein Metall ersetzt ist. Man unterscheidet mono- und dihydrische Sulfobasen.

Die monohydrischen Sulfobasen leiten sich ab von 1 Molekül Schwefelwasserstoff, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch ein einwertiges Metall vertreten ist.

$$H' - S'' - H' \qquad\qquad K' - S'' - H' = K(SH)$$

Schwefelwasserstoff — Kaliumhydrosulfid

Die dihydrischen Sulfobasen leiten sich von 2 Molekülen Schwefelwasserstoff ab, in welchen 2 Atome Wasserstoff durch ein zweiwertiges Metall vertreten sind.

$$\left\{\begin{matrix} H' - S'' - H' \\ H' - S'' - H' \end{matrix}\right. \qquad\qquad Ca''\left\langle\begin{matrix} S'' - H' \\ S'' - H' \end{matrix}\right. = Ca(SH)^{2}$$

2 Moleküle Schwefelwasserstoff — Calciumhydrosulfid

$$Mg''\left\langle\begin{matrix} S'' - H' \\ S'' - H' \end{matrix}\right. = Mg(SH)^{2}$$

Magnesiumhydrosulfid

Tritt aus einem oder mehreren Molekülen einer Base aller Wasserstoff in Form von Wasser aus, so entsteht ein Basenanhydrid. Die aus dem Hydroxydul entstandenen Anhydride heifsen Oxydule, die aus den Hydroxyden entstandenen Oxyde.

$$\left\{\begin{matrix} K' - O'' - H' \\ K' - O'' - H' \end{matrix}\right. - H^{2}O = K^{2}O$$

Kaliumhydroxyd — Wasser — Kaliumoxyd

$$Ca''\left\langle\begin{matrix} O'' - H' \\ O'' - H' \end{matrix}\right. - H^{2}O = CaO$$

Calciumhydroxyd — Wasser — Calciumoxyd

$$\begin{matrix} Cu'' - O'' - H' \\ | \\ Cu'' - O'' - H' \end{matrix} - H^{2}O = Cu^{2}O$$

Kupferhydroxydul — Wasser — Kupferoxydul

$$Cu''\left\langle\begin{matrix} O'' - H' \\ O'' - H' \end{matrix}\right. - H^{2}O = CuO$$

Kupferhydroxyd — Wasser — Kupferoxyd

Tritt aus einem oder mehreren Molekülen einer Base nur ein Teil Wasserstoff in Form von Wasser aus, so entsteht eine Anhydrobase. Es sind dieses Verbindungen von Metall mit Hydroxyd und Sauerstoff.

$$Bi'''\begin{cases} O'' - H' \\ O'' - H' \\ O'' - H' \end{cases} - H^2O = O'' = Bi''' - O'' - H'$$

Wismuthhydroxyd — Wasser — Wismuthanhydroxyd

Tritt aus den Hydrosulfiden aller Wasserstoff in Form von Schwefelwasserstoff aus, so entstehen die Sulfide. Es sind dieses Verbindungen von Metall und Schwefel, und werden in der Weise bezeichnet, dafs man an den Namen des Metalls „Sulfid" anhängt. Bildet ein Metall zwei Sulfide, so heifst das schwefelärmere Sulfür, das schwefelreichere Sulfid; ersteres entspricht in seiner Zusammensetzung dem Oxydul, letzteres dem Oxyd.

$$\begin{Bmatrix} K' - S'' - H' \\ K' - S'' - H' \end{Bmatrix} - H^2S = K' - S'' - K'$$

2 Molek. Kaliumhydrosulfid — Schwefelwasserstoff — Kaliumsulfid

$$Ca''\begin{cases} S'' - H' \\ S'' - H' \end{cases} - H^2S = Ca'' = S''$$

Calciumhydrosulfid — Schwefelwasserstoff — Calciumsulfid

Hg^2O	Hg^2S	HgO	HgS
Quecksilberoxydul	Quecksilbersulfür	Quecksilberoxyd	Quecksilbersulfid

Salze entstehen durch die chemische Vereinigung von Säuren und Basen. Man kann sie entstanden denken, dass der Wasserstoff der Säure ganz oder teilweise durch das elektropositive Metall der Base vertreten wurde, oder dadurch, dafs der Wasserstoff der Base ganz oder teilweise vertreten wurde durch ein einfaches oder zusammengesetztes Säureradical.

Man unterscheidet Haloidsalze, Oxysalze und Sulfosalze.

Haloidsalze sind Verbindungen elektropositiver Metalle mit den Haloiden Chlor, Brom, Jod und Fluor. Sie entstehen durch Auflösen gewisser Metalle in den Haloidsäuren unter Wasserstoffgasentwicklung (a), durch Behandlung von Metalloxyden oder Metallhydroxyden mit Haloidsäuren unter Bildung von Wasser (b), ferner bei Behandlung gewisser Schwefelmetalle mit diesen Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff (c). Auch direkt vereinigen sich Metalle mit den Haloiden (d). Man bezeichnet die Haloidsalze, indem man die Namen des Haloids und Metalls zusammen nennt, z. B. Chlorkalium, Jodnatrium, oder man hängt an den Namen des Metalls das Haloid mit der Endung „id" an, z. B. Kaliumchlorid, Natriumjodid.

Verbindet sich ein Metall in zwei Verhältnissen mit dem Haloid, so hängt man für die Verbindung mit kleinerem Haloidgehalt die Endsilbe „ür", für die mit gröfserem Haloidgehalt die Endsilbe „id" an das Metall an, z. B. Kupferchlorür, Kupferchlorid.

a. $Fe + 2HCl = FeCl^2 + H^2$

Eisen; Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid); Eisenchlorür; Wasserstoff

b. $ZnO + 2HCl = ZnCl^2 + H^2O$

Zinkoxyd; Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid); Zinkchlorid; Wasser

$Ca(OH)^2 + 2HCl = CaCl^2 + 2H^2O$

Calciumhydroxyd; Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid); Calciumchlorid; Wasser

c. $FeS + 2HCl = FeCl^2 + H^2S$

Eisensulfür; Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid); Eisenchlorür; Schwefelwasserstoff

d. $K^2 + Cl^2 = 2KCl$

Kalium; Chlor; Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Die Oxysalze lassen sich betrachten als Oxysäuren, in welchen die Hydroxylwasserstoffe ganz oder teilweise durch Metalle vertreten sind, oder als Basen, in welchen der Wasserstoff ganz oder teilweise durch ein Säureradical ersetzt ist; z. B. $(NO^2)OK$ = salpetersaures Kalium läfst sich betrachten als Salpetersäure $NO^2 . OH$, in welcher der Wasserstoff durch das Metall Kalium vertreten ist, oder als Kaliumhydroxyd KOH, in welchem der Wasserstoff durch das Säureradical NO^2 vertreten ist.

Man kann die Oxysalze ableiten von einem oder mehreren Molekülen Wasser, in welchem die Hälfte Wasserstoff durch ein Säureradical, die andere Hälfte ganz oder teilweise durch ein Metall ersetzt ist.

$$H' - O'' - H'$$

Wasser

$$\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix} \gg N^v - O'' - K' = NO^2(OK)$$

Salpetersaures Kalium

$$\left\{ \begin{matrix} H' - O'' - H' \\ H' - O'' - H' \end{matrix} \right.$$

2 Moleküle Wasser

$$S'' \begin{matrix} \diagup O'' - O'' \diagdown \\ \diagdown O'' - O'' \diagup \end{matrix} Zn'' = SO^2 \begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix} Zn$$

Schwefelsaures Zink

$$\left\{ \begin{matrix} H' - O'' - H' \\ H' - O'' - H' \\ H' - O'' - H' \end{matrix} \right.$$

3 Moleküle Wasser

$$O'' = P^v \begin{matrix} \diagup O'' - Na' \\ - O'' - Na' \\ \diagdown O'' - Na' \end{matrix} = PO(ONa)^3$$

Phosphorsaures Natrium

$$O'' = P^v \begin{matrix} \diagup O'' - Na' \\ - O'' - H' \\ \diagdown O'' - H' \end{matrix} = PO \left\{ \begin{matrix} ONa \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Saures phosphorsaures Natrium

Die Oxysalze entstehen durch Auflösen gewisser Metalle in Oxysäuren unter Entwicklung von Wasserstoffgas (a), durch Einwirkung von Oxysäuren auf Metalloxyde, Metallhydroxyde (b), Metallhydro-

sulfide oder Metallsulfide (c) unter Bildung von Wasser resp. Schwefelwasserstoff, ferner durch Einwirkung gewisser Säureanhydride auf Basenanhydride (d) oder Metallhydroxyde (e), in letzterem Falle unter Bildung von Wasser.

a. $SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + Zn = SO^2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Zn + H^2$

Schwefelsäure — Zink — Schwefelsaures Zink — Wasserstoff

b. $2NO^2(OH) + K^2O = 2(NO^2.OK) + H^2O$

Salpetersäure — Kaliumoxyd — Salpetersaures Kalium — Wasser

$NO^2(OH) + KOH = NO^2(OK) + H^2O$

Salpetersäure — Kaliumhydroxyd — Salpetersaures Kalium — Wasser

c. $SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + BaS = SO^2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ba + H^2S$

Schwefelsäure — Baryumsulfid — Schwefels. Baryum — Schwefelwasserstoff

d. $SO^2.O + CaO = SO^2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca$

Schwefelsäureanhydrid — Calciumoxyd — Schwefelsaures Calcium

e. $SO^2.O + Ca(OH)^2 = SO^2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca + H^2O$

Schwefelsäureanhydrid — Calciumhydroxyd — Schwefelsaures Calcium — Wasser

Benennung der Oxysalze. 1) Verbindet sich ein Metall mit einer Säure nur in einem Verhältnis, so wird zuerst der Name der Säure und dann der des Metalls genannt; z. B. schwefelsaures Calcium, phosphorsaures Natrium; oder man setzt das Metall voraus und hängt dem lateinischen Namen der Säure die Endung at an; z. B. Calciumsulfat, Natriumphosphat.

2) Verbindet sich ein Metall mit derselben Säure in zwei Verhältnissen, so wird das sauerstoffärmere Salz in der Weise bezeichnet, daſs man der Säure die Endsilbe ig anfügt, worauf das Metall folgt, oder man nennt das Metall zuerst und hängt der lateinischen Benennung der Säure die Endsilbe it an; das sauerstoffreichere Salz wird wie oben Nr. 1 angegeben bezeichnet; z. B.:

$NO(OK)$ salpetrigsaures Kalium oder Kaliumnitrit,
$NO^2(OK)$ salpetersaures Kalium oder Kaliumnitrat.

3) Verbindet sich ein Metall in 3 Verhältnissen mit ein und derselben Säure, so wird das sauerstoffärmste und sauerstoffreichste wie oben Nr. 2 angegeben bezeichnet; das Salz, dessen Sauerstoffgehalt in der Mitte zwischen beiden steht, wird wie das sauerstoffreichste genannt, vor die Säure aber „unter" oder wenn sie nachsteht, „hypo" gesetzt (siehe Nr. 4).

4) Sind 4 Verbindungen eines Metalls mit einer Säure bekannt, so bildet man den Namen der sauerstoffärmsten, indem man vor die Säure „unter" setzt und die Endsilbe „ig" anfügt, oder wenn die

Säure nachsteht, an dieselbe die Vorsilbe „hypo“ und die Endsilbe it anhängt. Die übrigen 3 Salze werden wie bei Nr. 3 angegeben bezeichnet.

$SO^2 \left\{ \begin{matrix} SK \\ OK \end{matrix} \right.$ Unterschwefligsaures Kalium oder Kaliumhyposulfit.

$SO \left\{ \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right.$ Schwefligsaures Kalium oder Kaliumsulfit.

$S^2O^4 \left\{ \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right.$ Unterschwefelsaures Kalium oder Kaliumhyposulfat.

$SO^2 \left\{ \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right.$ Schwefelsaures Kalium oder Kaliumsulfat.

Bei 4 Verbindungen desselben Metalls mit derselben Säure bezeichnet man zuweilen das sauerstoffreichste Salz, indem man der Säure die Vorsilbe „über“, oder wenn sie dem Metalle angehängt ist „hyper“ anfügt; das nächststehende Salz führt den einfachen Namen der Säure und des Metalls, das darauffolgende wird in der Weise gekennzeichnet, daſs man der Säure die Endsilbe ige oder it anhängt, und das sauerstoffärmste Salz erhält denselben Namen wie die vorhergehende, aber mit der Vorsilbe „unter“ oder „hypo“.

$ClO^3(OK)$ Ueberchlorsaures Kalium oder Kaliumhyperchlorat.

$ClO^2(OK)$ Chlorsaures Kalium oder Kaliumchlorat.

$ClO(OK)$ Chlorigsaures Kalium oder Kaliumchlorit.

$Cl(OK)$ Unterchlorigsaures Kalium oder Kaliumhypochlorit.

Die Oxydule und Hydroxydule der Metalle bilden mit Oxysäuren Metalloxydulsalze, die Oxyde und Hydroxyde Metalloxydsalze.

Die Metalloxydulsalze bezeichnet man mit dem adjektiven Namen der Säure und des Metalloxyduls, oder man hängt an den Namen des Metalloxyduls den lateinischen Namen der Säure mit der Endung at event. it an, oder man hängt an den lateinischen Namen des Metalls den Buchstaben o an, und fügt dann die Säure mit der Endsilbe at oder it an.

Die Metalloxydsalze werden ebenso, nur mit dem Namen des Metalloxyds bezeichnet; in letzterem Falle wird statt des Buchstabens o der Buchstabe i an den lateinischen Namen des Metalls angehängt; z. B.:

$SO^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\} Fe$ Schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenoxydulsulfat oder Ferrosulfat.

$SO^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ OFe \end{matrix} \right.$

$SO^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right.$ Schwefelsaures Eisenoxyd oder Eisenoxydsulfat oder Ferrisulfat.

$SO^2 \left\{ \begin{matrix} OFe \\ O \end{matrix} \right.$

$\left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Hg$ Salpetersaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxydulnitrat oder Mercuronitrat.

$\left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Hg$ Salpetersaures Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydnitrat oder Mercurinitrat.

Man unterscheidet neutrale, saure und basische Salze.

Neutrale Salze nennt man solche, bei denen aller durch Metall vertretbarer Wasserstoff der Säure durch eine äquivalente Menge eines Metalls vertreten ist. Man kann sie auch betrachten als Hydroxyde, in welchen aller Wasserstoff durch eine äquivalente Menge eines Säureradicals ersetzt ist.

Haloidsäuren und monohydrische Säuren können nur neutrale Salze bilden, indem sie nur ein Atom durch Metall vertretbaren Wasserstoffs besitzen.

HCl	KCl	$NO^2(OH)$	$NO^2(OK)$
Chlorwasserstoff	Chlorkalium	Salpetersäure	Salpetersaures Kalium

Neutrale Salze bilden sich, wenn die Anzahl der Hydroxylgruppen der Säure und Base gleich ist, oder wenn das Metall die Wertigkeit besitzt, welche der Anzahl der Hydroxylgruppen der Säure entspricht, oder wenn das Säureradical äquivalent ist den Hydroxylwasserstoffen der Base.

$$NO^2(OH) + K(OH) = NO^2(OK) + H^2O$$
Salpetersäure, Kaliumhydroxyd, Salpetersaures Kalium, Wasser

$$SO^2\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + 2K(OH) = SO^2\left\{\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right. + 2H^2O$$
Schwefelsäure, Kaliumhydroxyd, Schwefelsaures Kalium, Wasser

$$P^vO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. + 3Na(OH) = P^vO\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \\ ONa \end{matrix}\right. + 3H^2O$$
Phosphorsäure, Natriumhydroxyd, Phosphorsaures Natrium, Wasser

$$Ca\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + 2NO^2(OH) = \left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Ca + 2H^2O$$
Calciumhydroxyd, Salpetersäure, Salpetersaures Calcium, Wasser

$$Ca\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + SO^2\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. = SO^2\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca + 2H^2O$$
Calciumhydroxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Calcium, Wasser

$$2P^vO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. + 3Ca\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. = \begin{matrix} PO\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca \\ \left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca \\ PO\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca \end{matrix} + 6H^2O$$
Phosphorsäure, Calciumhydroxyd, Phosphorsaures Calcium, Wasser

Saure Salze werden die genannt, bei denen nur ein Teil der Hydroxylwasserstoffe der Säure durch Metall vertreten ist. Es können daher nur mehrbasische Säuren saure Salze bilden. Sie entstehen,

wenn die Anzahl der Hydroxylwasserstoffe der Säure die der Base überschreitet, oder das Metall nicht so viele Wertigkeiten besitzt, als die Säure Hydroxylwasserstoffe enthält.

$$SO^2\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + Na(OH) = SO^2\left\{\begin{matrix} ONa \\ OH \end{matrix}\right. + H^2O$$

Schwefelsäure — Natriumhydroxyd — Saur. schwefels. Natrium — Wasser

$$P^vO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. + 2Na(OH) = P^vO\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \\ OH \end{matrix}\right. + 2H^2O$$

Phosphorsäure — Natriumhydroxyd — 1½fach phosphors. Natrium — Wasser

$$P^vO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. + Na(OH) = P^vO\left\{\begin{matrix} ONa \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. + H^2O$$

Phosphorsäure — Natriumhydroxyd — Dreifach phosphors. Calcium — Wasser

Man kann die sauren Salze betrachten als Verbindungen von neutralen Salzen mit 1 oder mehreren Molekülen derselben Säure. Sie entstehen auch aus gewissen neutralen Salzen durch Zusatz einer entsprechenden Menge derselben Säure, welche sie bereits enthalten.

$$2SO^2\left\{\begin{matrix} OK \\ OH \end{matrix}\right. = SO^2\left\{\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right. + SO^2\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Saures schwefels. Kalium — Neutrales schwefelsaur. Kalium — Schwefelsäure

$$3P^vO\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \\ OH \end{matrix}\right. = 2P^vO\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \\ ONa \end{matrix}\right. + P^vO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Anderthalbfach phosphors. Natrium — Neutrales phosphorsaures Natrium — Phosphorsäure

$$3P^vO\left\{\begin{matrix} ONa \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. = P^vO\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \\ ONa \end{matrix}\right. + 2P^vO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Dreifach phosphorsaures Natrium — Neutrales phosphorsaures Natrium — Phosphorsäure

Man bezeichnet die Acidität eines sauren Salzes entweder dadurch, daſs man die noch freien Hydroxylwasserstoffe der Säure in Betracht zieht, und spricht dann von einfach, zweifach, dreifach sauren Salzen oder Hydro-, Bihydro-, Trihydrosalzen (a), oder man berücksichtigt das Verhältnis des Metalls zum elektronegativen Element des Säureradicals, ausgehend von der Menge des Metalls im neutralen Salze (b).

a. $$SO^2\left\{\begin{matrix} OK \\ OH \end{matrix}\right.$$

Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)

$$PO\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \\ OH \end{matrix}\right.$$

Einfach saures phosphorsaures Natrium oder Natriumhydrophosphat

$$PO\left\{\begin{matrix} ONa \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Zweifach saures phosphorsaures Natrium oder Natriumbihydrophosphat

b. $SO^2\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.$; das Verhältnis des Kaliums zum Schwefel ist 1:1; das neutrale Salz besitzt die Formel $SO^2\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$, enthält also zwei Atome Kalium; bezieht man obiges Verhältnis auf 2 Atome Kalium, so lautet es 2 : 2 und das saure Salz wird deshalb zweifach schwefelsaures Kalium genannt.

$PO\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\\OH\end{matrix}\right.$; das Verhältnis des Natrium zum Phosphor ist 2 : 1; das neutrale Salz $PO\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\\ONa\end{matrix}\right.$ besitzt 3 Atome Natrium; wird obiges Verhältnis auf 3 Atome Natrium bezogen, so lautet es 3 : $1^1/_2$; das saure Salz wird daher anderthalb phosphorsaures Natrium genannt.

$PO\left\{\begin{matrix}ONa\\OH\\OH\end{matrix}\right.$; das Verhältnis des Natrium zum Phosphor ist 1 : 1, auf das neutrale Salz, welches 3 Atome Natrium enthält, bezogen: 3 : 3. Das saure Salz heifst daher dreifach phosphorsaures Natrium.

Basische Salze sind solche, bei denen die Hydroxylwasserstoffe der Base nicht vollständig durch Säureradicale ersetzt sind. Es können daher nur mehrsäurige Basen basische Salze bilden.

Sie entstehen, indem man auf neutrale Salze dieselbe Base im Hydratzustande einwirken läfst, welche in dem Salze enthalten (a) oder indem man einem neutralen Salze einen Teil der Säure durch eine stärkere Base entzieht (b) oder indem man gewisse Salze mit Wasser behandelt, wodurch sie in unlöslich basische verwandelt werden und ein Teil der Säure frei wird (c), oder indem man gewisse neutrale Salze mit kohlensaurem Kalium oder Natrium zerlegt (d), oder indem man eine Base mit einer zur Neutralisation unzureichenden Menge einer Säure versetzt (e).

a. $\begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.Pb + Pb\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = 2Pb\left\{\begin{matrix}ONO^2\\OH\end{matrix}\right.$

Salpetersaures Blei — Bleihydroxyd — Basisch salpetersaures Blei

b. $Al^2\{O^6(SO^2)^3 + 4K(OH) = Al^2\left\{\begin{matrix}O^2(SO^2)\\(OH)^4\end{matrix}\right. + 2SO^2\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$

Schwefels. Aluminium — Kaliumhydroxyd — Basisch schwefels. Aluminium — Neutrales schwefels. Kalium

c. $\begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.Hg + H^2O = Hg\left\{\begin{matrix}ONO^2\\OH\end{matrix}\right. + NO^2(OH)$

Salpetersaures Quecksilberoxydul — Wasser — Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul — Salpetersäure

d. $$2SO^2\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.Cu \quad + \quad 2CO\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. \quad + \quad H^2O \quad =$$

Schwefelsaures Kupfer — Kohlensaures Natrium — Wasser

$$CO\left\}\begin{matrix}OCuOH\\OCuOH\end{matrix}\right. \quad + \quad 2SO^2\left\}\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. \quad + \quad CO^2$$

Basisch kohlensaures Kupfer — Schwefelsaures Natrium — Kohlensäureanhydrid

e. $$Pb\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \quad + \quad NO^2(OH) \quad = \quad Pb\left\}\begin{matrix}ONO^2\\OH\end{matrix}\right. \quad + \quad H^2O$$

Bleihydroxyd — Salpetersäure — Basisch salpetersaures Blei — Wasser

Man kann die basischen Salze betrachten als Verbindungen von neutralen Salzen mit einem oder mehreren Molekülen derselben Base im Hydratzustande oder mit basischen Anhydriden.

$$\begin{matrix}CO\left\}\begin{matrix}OPbOH\\O\end{matrix}\right.\\ \quad Pb\\CO\left\}\begin{matrix}O\\OPbOH\end{matrix}\right.\end{matrix} \quad = \quad 2CO\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.Pb \quad + \quad Pb\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Basisch kohlensaures Blei — Neutrales kohlensaures Blei — Bleihydroxyd

$$\begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\left\}\begin{matrix}OPb\\OPb\end{matrix}\right.O \quad = \quad \begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.Pb \quad + \quad PbO$$

Basisch salpetersaures Blei — Neutrales salpetersaures Blei — Bleioxyd

Die basischen Salze werden entweder nach der Anzahl der Hydroxyle, welche in dem basischen Salze noch unverändert enthalten sind, als ein-, zwei-, dreifach basische Salze bezeichnet, oder man berücksichtigt das Verhältnis der Wertigkeit des Säureradicals zu der des Metalls und drückt dieses Verhältnis durch einen Bruch aus, in welchem der Zähler die Wertigkeit des Säureradicals und der Nenner die des Metalls angibt. Diesen Bruch setzt man dem Namen des neutralen Salzes voraus; z. B.:

$$SO''^2\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. Al^{VI}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Das Säureradical SO^2 ist zweiwertig, das Metall sechswertig; demnach heifst das Salz drittelschwefelsaures Alumininium.

$$CO''\left\}\begin{matrix}OCu''OH\\OCu''OH\end{matrix}\right.$$

Das Säureradical CO ist zweiwertig; 2 Atome Kupfer besitzen 4 Wertigkeiten; somit heifst das Salz halb kohlensaures Kupfer.

$$\begin{matrix}CO''\left\}\begin{matrix}OCu''OH\\O\end{matrix}\right.\\ \quad Cu''\\CO''\left\}\begin{matrix}O\\OCu''OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Die zwei Säureradicale CO besitzen 4 Wertigkeiten, die 3 Atome Kupfer 6; somit heifst das Salz zweidrittel kohlensaures Kupfer.

An die basischen Salze schliefsen sich an die Verbindungen gewisser Haloidsalze mit den entsprechenden Metalloxyden, z. B.: $Hg^2\left\}\begin{matrix}Cl^2\\O\end{matrix}\right.$ Quecksilberoxychlorid, $Pb^2\left\{\begin{matrix}Cl^2\\O\end{matrix}\right.$ Bleioxychlorid, $P\left\}\begin{matrix}Cl^3\\O\end{matrix}\right.$ Phosphoroxychlorid.

Werden die basischen Salze mit derselben Säure, welche sie enthalten, in richtigem Verhältnis zusammengebracht, so entstehen neutrale Salze, indem die Wasserstoffatome durch eine äquivalente Menge Säureradical vertreten werden.

$$Bi\left\{\begin{matrix}ONO^2\\(OH)^2\end{matrix}\right. + 2NO^2(OH) = Bi\left\{\begin{matrix}ONO^2\\ONO^2\\ONO^2\end{matrix}\right. + 2H^2O$$

Drittel salpeters. Wismuth — Salpetersäure — Neutrales salpeters. Wismuth — Wasser

Doppelsalze sind Verbindungen zweier Salze, mit gleicher Säure, aber verschiedener Base.

Sie entstehen aus mehrbasischen Säuren, indem die Hydroxylwasserstoffe durch verschiedene Basen ersetzt sind (a). Oft lagern sich auch mehrere Moleküle mehrbasischer Säuren aneinander, und werden die Hydroxylwasserstoffe durch verschiedene Metalle vertreten. In diesem Falle werden die Säureradicale meist durch ein mehrwertiges Metall zusammengehalten (b). Lagern sich jedoch mehrere Moleküle einbasischer Säuren aneinander und werden die Hydroxylwasserstoffe durch verschiedene Metalle vertreten, so findet keine Bindung der Säureradicale durch Metalle statt. Es entstehen Molekularverbindungen, wie dieses bei den Haloid-Doppelsalzen der Fall ist (c).

Man bezeichnet die Doppelsalze, indem man den Namen des einen Salzes zuerst nennt und dann den Namen des anderen Metalles, oder indem man beide Metalle voraussetzt und an das letzte Metall die lateinische Bezeichnung der Säure mit der Endung at oder it anhängt. Bei den Haloid-Doppelsalzen setzt man entweder die Namen beider Haloidsalze neben einander, oder man nennt zuerst den Namen des positiveren Metalls, dann des anderen Metalls und hängt die Bezeichnung des Haloids mit der Endung ür oder id an.

a. $CO\left\{\begin{matrix}OK\\ONa\end{matrix}\right.$ Kohlensaures Kalium-Natrium.

$SO^2\left\{\begin{matrix}OK\\ONa\end{matrix}\right.$ Schwefelsaures Kalium-Natrium.

b. $\begin{matrix}SO^2\left\{\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\right.\\SO^2\left\{\begin{matrix}O\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}Mg$ Schwefelsaures Kalium-Magnesium.

$\begin{matrix}SO^2\left\{\begin{matrix}OK'\\O\end{matrix}\right.\\SO^2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\\SO^2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\\SO^2\left\{\begin{matrix}O\\OK'\end{matrix}\right.\end{matrix}Al^{VI}$ Schwefelsaures Kalium-Aluminium.

c. $NaCl . AgCl$ Silberchlorid-Chlornatrium (Natriumsilberchlorid).

$PtCl^4 . 2NH^4Cl$ Platinchlorid - Chlorammonium (Ammoniumplatinchlorid).

Die Doppelsalze entstehen beim Vermischen zweier Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Basen besitzen, oder beim Neutralisieren eines sauren Salzes mit einer anderen Base.

$$SO^2\begin{cases}OK\\OH\end{cases} + Na(OH) = SO^2\begin{cases}OK\\ONa\end{cases} + H^2O$$

Saures schwefels. Kalium — Natriumhydroxyd — Schwefels. Kalium-Natrium — Wasser

Sulfosalze sind Sulfosäuren, in welchen der Sulfyl-Wasserstoff ersetzt ist durch ein elektropositives Metall (a). Man kann sie betrachten als Oxysalze, in welchen der Sauerstoff vertreten ist durch eine äquivalente Menge Schwefel (b).

a.	$SbS(SH)^3$ Sulfantimonsäure	$SbS(SNa)^3$ Sulfantimons. Natrium	$AsS(SH)$ Sulfarsenige Säure	$AsS(SNa)$ Sulfarsenigs. Natrium
b.	$AsO(OK)^3$ Arsensaures Kalium	$AsS(SK)^3$ Sulfarsens. Kalium	$AsO(OK)$ Arsenigs. Kalium	$AsS(SK)$ Sulfarsenigs. Kalium

Man kann die Sulfosalze ableiten von einem oder mehreren Molekülen Schwefelwasserstoff, in welchen die eine Hälfte Wasserstoff ersetzt ist durch ein elektronegatives Element oder ein schwefelhaltiges elektronegatives Radical, die andere Hälfte des Wasserstoffs durch ein elektropositives Metall.

$$H' - S'' - H'$$

Schwefelwasserstoff

$$(AsS)' - S'' - K' = AsS^2K$$

Sulfarsenigsaures Kalium

$$\begin{cases}H' - S'' - H'\\H' - S'' - H'\end{cases}$$

2 Moleküle Schwefelwasserstoff

$$(CS)''\begin{matrix}S''\\ \\S''\end{matrix}Ba'' = CS^3Ba$$

Sulfocarbonsaures Baryum

$$\begin{cases}H' - S'' - H'\\H' - S'' - H'\\H' - S'' - H'\end{cases}$$

3 Moleküle Schwefelwasserstoff

$$As^vS\begin{matrix}S'' - Na'\\S'' - Na'\\S'' - Na'\end{matrix} = AsS^4Na^3$$

Sulfarsensaures Natrium

Sulfosalze entstehen bei der Einwirkung des Anhydrids einer Sulfosäure auf eine Sulfobase unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff (a), oder durch Einwirkung des Anhydrids einer Sulfosäure auf ein Metallsulfid (b), ferner beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung gewisser Oxysalze unter Bildung von Wasser (c).

a. $$CS^2 + 2Na(SH) = CS\begin{cases}SNa\\SNa\end{cases} + H^2S$$

Sulfocarbonsäure-anhydrid — Natriumhydrosulfid — Sulfocarbons. Natrium — Schwefelwasserstoff

b. $$S\begin{cases}SbS\\SbS\end{cases} + Na^2S = 2SbS(SNa)$$

Antimonsulfür — Natriumsulfid — Sulfantimonigsaures Natrium

$$\text{c. } SbO\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases} + 4H^2S = SbS\begin{cases}SNa\\SNa\\SNa\end{cases} + 4H^2O$$

Antimons. Natrium — Schwefelwasserstoff — Sulfantimons. Natrium — Wasser

Versetzt man ein Sulfosalz mit einer Oxy- oder Haloidsäure, so scheidet sich nicht die Sulfosäure, sondern das Anhydrid der Sulfosäure ab, Schwefelwasserstoff entweicht, und ein Haloid- oder Oxysalz der betreffenden Säure ist in Lösung.

$$2SbS\begin{cases}SNa\\SNa\\SNa\end{cases} + 6HCl =$$

Sulfantimonsaures Natrium — Chlorwasserstoff

$$S\begin{cases}SbS^2\\SbS^2\end{cases} + 3H^2S + 6NaCl$$

Antimonsulfid — Schwefelwasserstoff — Chlornatrium

Man bezeichnet die Sulfosalze, indem man die Sulfosäure zuerst nennt und dann das Metall, z. B. Schwefelarsen-Kalium, Schwefelantimon-Natrium, oder man setzt das positive Metall voraus, dann das negative mit angehängtem Sulfid oder Sulfür, z. B. Kalium-Arsensulfür, Natrium-Antimonsulfid; oder man gibt den Sulfosalzen den Namen der Oxysalze und setzt vor den deutschen Namen der Oxysalze „Schwefel" oder vor den lateinischen Namen „Sulf", z. B. Schwefelarsenigsaures Kalium, Schwefelantimonsaures Natrium oder Kaliumsulfarsenür, Natriumsulfantimonat.

Indifferente Körper sind solche, welche sich weder mit einer Säure, noch mit einer Base zu Salzen vereinigen. Es gehören z. B. hieher die sauerstoffärmeren Verbindungen der Metalloide (CO = Kohlenoxyd, N^2O = Stickstoffoxydul, NO = Stickoxyd), ferner die Suboxyde, welche weniger Sauerstoff besitzen, und die Hyperoxyde, welche mehr Sauerstoff besitzen als die basische Verbindung desselben Metalls.

I.
Metalloide.

Zu den Metalloiden werden folgende Elemente gezählt:

Sauerstoff,	Tellur,
Wasserstoff,	Stickstoff,
Chlor,	Phosphor,
Brom,	Arsen,
Jod,	Antimon,
Fluor,	Bor,
Schwefel,	Kohlenstoff,
Selen,	Silicium.

Sauerstoff. O.

Atomgewicht O = 16, Molekulargewicht O = O = 32; zweiwertig.

Vorkommen. Der Sauerstoff findet sich in freiem Zustande in der atmosphärischen Luft, in der er 23 Gewichtsprozente ausmacht. Mit Wasserstoff verbunden findet er sich im Wasser, welches aus 11,11 Prozent Wasserstoff und 88,89 Prozent Sauerstoff besteht; auch bildet er einen Bestandteil aller Gebirgsarten und Mineralien, sowie der meisten Pflanzen- und Tierstoffe.

Darstellung. 1) Bei Elektrolyse des Wassers zerfällt dasselbe in Wasserstoff und Sauerstoff.

$$\underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{2H^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

2) Wird Quecksilberoxyd erhitzt, so zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff.

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{2HgO} = \underset{\text{Quecksilber}}{2Hg} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

3) Wird Braunstein (Mangansuperoxyd) zum Glühen erhitzt, so entweicht Sauerstoff, und Manganoxyduloxyd ist im Rückstand.

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

Mangansuperoxyd — Manganoxyduloxyd — Sauerstoff

4) Beim Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure entweicht Sauerstoff, und es bildet sich Wasser und schwefelsaures Manganoxydul.

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

Mangansuperoxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Wasser — Sauerstoff

5) Wird chlorsaures Kalium erhitzt, so entweicht Sauerstoff, und Chlorkalium und überchlorsaures Kalium bleiben zurück (a). Bei stärkerem Erhitzen wird auch letzteres zersetzt und zerfällt in Chlorkalium und Sauerstoff (b).

a. $$2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$

Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Ueberchlorsaures Kalium (Kaliumperchlorat) — Sauerstoff

b. $$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

Ueberchlorsaures Kalium (Kaliumperchlorat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Sauerstoff

6) Wird dichromsaures Kalium mit Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Sauerstoff, es wird Wasser gebildet, und schwefelsaures Chromoxyd und saures schwefelsaures Kalium ist im Rückstand.

$$2K_2Cr_2O_7 + 10H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 4KHSO_4 + 8H_2O + 3O_2$$

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat) — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Wasser — Sauerstoff

7) Zu technischen Zwecken wird Sauerstoff dargestellt, indem man Mangansuperoxyd mit Natriumhydroxyd auf 450 bis 500° erhitzt; es bildet sich mangansaures Kalium und Wasser (a). Wird nun Wasserdampf darüber geleitet, so entweicht Sauerstoff, und Mangansuperoxyd und Natriumhydroxyd hat sich gebildet (b), das wieder zur Darstellung von Sauerstoff Verwendung findet.

a. $$2MnO_2 + 4NaOH + O_2 = 2Na_2MnO_4 + 2H_2O$$

Mangansuperoxyd — Natriumhydroxyd — Sauerstoff — Mangansaures Natrium (Natriummanganat) — Wasser

b. $$2Na_2MnO_4 + 2H_2O = O_2 + 4NaOH + 2MnO_2$$

Mangansaures Natrium (Natriummanganat) — Wasser — Sauerstoff — Natriumhydroxyd — Mangansuperoxyd

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das bei sehr starkem Druck und Abkühlung flüssig gemacht werden kann. Er ist nicht brennbar, doch verbindet er sich mit vielen Körpern unter Licht- und Wärmeentwicklung, welcher Vorgang Verbrennung heifst. Ein glimmender Holzspan entzündet sich in demselben; auch geht die Verbrennung aller Körper im Sauerstoffgas unter stärkerer Licht- und Wärmeentwicklung vor sich, als an der Luft. Er verbindet sich mit allen Elementen, mit Ausnahme von Fluor; diese Verbindungen heifsen Oxyde. Ihrem chemischen Charakter nach zerfallen die Oxyde in basische Oxyde, saure Oxyde und indifferente Oxyde.

Die sauren Oxyde oder Säureanhydride bilden mit Wasser Säuren, mit Basen Salze.

Die basischen Oxyde bilden mit Wasser Basen und mit Säuren Salze. Bildet ein Metall mit Sauerstoff zwei basische Oxyde, so heifst das sauerstoffärmere Oxydul, das sauerstoffreichere Oxyd.

Indifferente Oxyde besitzen entweder weniger oder mehr Sauerstoff als die basischen Verbindungen. Erstere heifsen Suboxyde und geben mit einer konzentrierten Säure behandelt ein Salz unter Abscheidung von Metall (a), letztere heifsen Superoxyde und entwickeln mit Säuren behandelt Sauerstoff (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Bleisuboxyd}}{Pb^2O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} = \underset{\text{Salpetersaures Blei (Bleinitrat)}}{Pb(NO^3)^2} + \underset{\text{Blei}}{Pb} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

b. *Formel siehe bei Darstellung von Sauerstoff Nr. 4.*

Eine allotropische Modifikation des Sauerstoffs ist das

Ozon.

Molekulargewicht $O^3 = 48$. Atomistische Molekularstruktur: O / \ O — O

Darstellung. 1) Lässt man durch Luft oder Sauerstoff viele elektrische Funken schlagen, oder wird Phosphor an feuchter Luft aufbewahrt, oder wird Wasser durch Elektrolyse zerlegt, so verwandelt sich der Sauerstoff in Ozon.

$$\underset{\text{Sauerstoff}}{3O^2} = \underset{\text{Ozon}}{2O^3}$$

2) Trägt man übermangansaures Kalium in kalte konzentrierte Schwefelsäure ein, so entwickelt sich Ozon, und schwefelsaures Manganoxydul und saures schwefelsaures Kalium ist in Lösung.

$$6KMnO^4 + 12H^2SO^4 = 6KHSO^4$$

Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)

$$+ 6MnSO^4 + 9H^2O + 5O^3$$

Schwefels. Manganoxydul (Manganosulfat) — Wasser — Ozon

Eigenschaften. 1) Das Ozon ist ein farbloses, chlorähnlich riechendes Gas, das stets gemengt ist mit Luft oder Sauerstoff und in höherer Temperatur sich wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt.

2) Aus Jodkaliumlösung macht das Ozon Jod frei; ist gleichzeitig Stärkekleister zugegen, so wird dieser gebläut.

$$O^3 + 2KJ + H^2O = O^2 + 2KOH + J^2$$

Ozon — Jodkalium (Kaliumjodid) — Wasser — Sauerstoff — Kaliumhydroxyd — Jod

3) Das Ozon wirkt stark oxydierend und führt alle oxydierbaren Stoffe in die höchste Oxydationsstufe über. Pflanzenfarben werden gebleicht, alkoholische Guajakharzlösung gebläut, Manganoxydul wird in Mangansuperoxyd (a), Ammoniak in salpetersaures Ammonium (b) übergeführt etc.

a. $$3MnO + O^3 = 3MnO^2$$

Manganoxydul — Ozon — Mangansuperoxyd

b. $$2NH^3 + 4O^3 = (NH^4)NO^3 + H^2O + 4O^2$$

Ammoniak — Ozon — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat) — Wasser — Sauerstoff

Wasserstoff. H.

Atomgewicht H = 1, Molekulargewicht H — H = 2; einwertig.

Vorkommen. Der Wasserstoff findet sich vorzüglich mit Sauerstoff verbunden als Wasser, und ist ein Bestandteil aller organischen Körper.

Darstellung. 1) Leitet man durch angesäuertes Wasser den galvanischen Strom, so wird dasselbe in 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff zerlegt.

$$2H^2O = 2H^2 + O^2$$

Wasser — Wasserstoff — Sauerstoff

2) Kalium und Natrium zerlegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur; Wasserstoff wird frei und der Wasserrest OH verbindet sich mit dem Metall.

$$K^2 + 2H^2O = H^2 + 2KOH$$

Kalium — Wasser — Wasserstoff — Kaliumhydroxyd

3) Leitet man Wasserdampf über glühendes Eisen, so wird Wasser zerlegt, es entsteht Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff wird frei.

$3Fe$	+	$4H^2O$	=	Fe^3O^4	+	$4H^2$
Eisen		Wasser		Eisenoxyduloxyd		Wasserstoff

4) Werden gewisse Metalle mit verdünnten Säuren behandelt, so bilden sich Salze unter Freiwerden von Wasserstoff. So wird beim Behandeln von Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure schwefelsaures Zink (a) oder Chlorzink (b) gebildet und Wasserstoff wird frei.

a.	Zn	+	H^2SO^4	=	$ZnSO^4$	+	H^2
	Zink		Schwefelsäure		Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Wasserstoff
b.	Zn	+	$2HCl$	=	$ZnCl^2$	+	H^2
	Zink		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorzink (Zinkchlorid)		Wasserstoff

5) Wird feingepulvertes Zink mit einer Lösung von Natriumhydroxyd erwärmt, so entsteht Zinknatriumoxyd, und Wasserstoff entweicht.

Zn	+	$2NaOH$	=	$Zn(ONa)^2$	+	H^2
Zink		Natriumhydroxyd		Zinknatriumoxyd		Wasserstoff

6) Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so wird Wasserstoff frei und Kohlensäureanhydrid gebildet (a); letzteres wird durch die glühende Kohle zu Kohlenoxyd reduziert (b).

a.	C	+	$2H^2O$	=	CO^2	+	$2H^2$
	Kohlenstoff		Wasser		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasserstoff

b.	CO^2	+	C	=	$2CO$
	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlenstoff		Kohlenoxyd

7) Erhitzt man ein Gemenge von Kohle mit Calciumhydroxyd zur Rotglut, so entsteht kohlensaures Calcium und Calciumoxyd unter Freiwerden von Wasserstoff.

$2Ca(OH)^2$	+	C	=	CaO	+	$CaCO^3$	+	$2H^2$
Calciumhydroxyd		Kohlenstoff		Calciumoxyd		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Wasserstoff

Die beiden letzten Methoden finden Anwendung zur Darstellung von Wasserstoff im Grofsen für technische Zwecke.

Eigenschaften. 1) Der Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses, brennbares Gas, das durch starken Druck und Abkühlung flüssig gemacht werden kann.

2) Beim Verbrennen des Wasserstoffs bildet sich Wasser.

$2H^2$	+	O^2	=	$2H^2O$
Wasserstoff		Sauerstoff		Wasser

3) Wasserstoff reduziert viele Metalloxyde in der Glühhitze unter Abscheidung von Metall oder einem niedrigeren Oxyd und unter Bildung von Wasser.

CuO	+	H^2	=	Cu	+	H^2O
Kupferoxyd		Wasserstoff		Kupfer		Wasser

4) Auch manche Chlor- und Schwefelverbindungen werden durch Wasserstoff in der Glühhitze reduziert unter Bildung von Chlor- event. Schwefelwasserstoff.

$2AgCl$	+	H^2	=	Ag^2	+	$2HCl$
Chlorsilber (Silberchlorid)		Wasserstoff		Silber		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)
Sb^2S^3	+	$3H^2$	=	Sb^2	+	$3H^2S$
Antimontrisulfid		Wasserstoff		Antimon		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Wasserstoffoxyd (Wasser) H^2O.
Wasserstoffsuperoxyd H^2O^2.

Wasserstoffoxyd (Wasser).

$$H^2O = H' - O'' - H'.$$

Molekulargewicht = 18.

Bildung. 1) Lässt man durch ein Gemenge von 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff (Knallgas) einen elektrischen Funken schlagen, so vereinigen sich beide Gase zu Wasser.

$2H^2$	+	O^2	=	$2H^2O$
Wasserstoff		Sauerstoff		Wasser

2) Beim Verbrennen von Wasserstoffgas bildet sich Wasser.
Formel wie bei Nr. 1.

3) Leitet man über ein zum Glühen erhitztes Metalloxyd, wie Kupferoxyd, Eisenoxyd Wasserstoffgas, so wird das Metalloxyd reduziert und Wasserdampf entweicht.

Fe^2O^3	+	$3H^2$	=	$2Fe$	+	$3H^2O$
Eisenoxyd		Wasserstoff		Eisen		Wasser

Eigenschaften. 1) Das Wasser ist eine geschmack- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei $+ 4^0$ ihre gröfste Dichtigkeit besitzt,

bei 0⁰ zu Eis wird und bei 100⁰ sich in Dampf verwandelt. Es verbindet sich mit vielen Körpern chemisch und erleidet dabei eine Zersetzung; solches Wasser heifst Konstitutionswasser.

2) Manche Metalloxyde verbinden sich mit Wasser zu Hydroxyden (Hydraten), die Säureanhydride zu Säuren.

K^2O	+	H^2O	=	$2KOH$
Kaliumoxyd		Wasser		Kaliumhydroxyd
SO^3	+	H^2O	=	$SO^2(OH)^2$
Schwefelsäure-anhydrid		Wasser		Schwefelsäure

3) Die meisten Metalloxyde vereinigen sich mit Wasser nicht direkt zu Hydroxyden, wohl aber, wenn sie aus ihren Salzlösungen durch Kalium- oder Natriumhydroxyd gefällt werden.

$Fe^2(SO^4)^3$	+	$6KOH$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$3K^2SO^4$
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Kaliumhydroxyd		Eisenhydroxyd		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

4) Viele Salze nehmen beim Krystallisieren eine bestimmte Menge Wasser als Krystallwasser auf, und zwar steht das Gewicht dieses Wassers zu 1 Molekül des Salzes in einem bestimmten Molekularverhältnis; z. B.: $FeSO^4,7H^2O$ kryst. schwefelsaures Eisenoxydul, $Na^2CO^3,10H^2O$ kryst. kohlensaures Natrium.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Aqua destillata.**

1) Beim Verdampfen hinterbleibe kein Rückstand.

2) Es werde durch Quecksilberchlorid nicht getrübt. Eine Trübung würde Ammoniak anzeigen, indem sich Quecksilberamidochlorid ausscheidet.

$HgCl^2$	+	$2NH^3$	=	NH^2HgCl	+	NH^4Cl
Quecksilber-chlorid		Ammoniak		Quecksilber-amidochlorid		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

3) Auch werde es durch salpetersaures Silber nicht getrübt, was Chlorverbindungen anzeigen würde.

$NaCl$	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	$NaNO^3$
Chlornatrium (Natriumchlorid) 58,5 (= 35,5 Chlor)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat) 170		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

4) Beim Vermischen mit dem doppelten Volumen Kalkwasser werde es nicht getrübt. Bei Gegenwart von Kohlensäureanhydrid würde sich kohlensaures Calcium abscheiden.

CO^2	+	$Ca(OH)^2$	=	$CaCO^3$	+	H^2O
Kohlensäure-anhydrid		Calcium-hydroxyd		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Wasser

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Aqua destillata simplex.**

1) 20 gr des Wassers dürfen beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

2) Das Wasser darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch salpetersaures Silber, noch durch Chlorbaryum, noch durch essigsaures Blei, noch durch Kleesäure einen Niederschlag oder Trübung geben. Schwefelwasserstoff würde Metalle (Blei, Zinn, Kupfer) durch eine dunkle Fällung (a), salpetersaures Silber Chlorverbindungen durch eine weifse Trübung (b), Chlorbaryum würde Schwefelsäure oder schwefelsaure Verbindungen (c), essigsaures Blei Kohlensäure oder kohlensaure Verbindungen (d) und Kleesäure Kalk durch eine weifse Trübung (e) anzeigen.

a.	$Pb(OH)^2$	+	H^2S	=	PbS	+	$2H^2O$	
	Bleihydroxyd		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelblei (Bleisulfid)		Wasser	

b. *Formel siehe oben Nr. 3. (Deutsche Pharmac.)*

c.	Na^2SO^4	+	$BaCl^2$	=	$BaSO^4$	+	$2NaCl$
	Schwefels. Natrium (Natriumsulfat)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Schwefels. Baryum (Baryumsulfat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)

d.	CO^2	+	$(C^2H^3O^2)^2Pb$	+	H^2O	=	$PbCO^3$	+	$2C^2H^4O^2$
	Kohlensäureanhydrid		Essigs. Blei (Bleiacetat)		Wasser		Kohlens. Blei (Bleicarbonat)		Essigsäure

e.	$CaCO^3$	+	$C^2H^2O^4$	=	$(C^2CaO^4 + H^2O)$	+	CO^2
	Kohlens. Calcium (Calciumcarbonat)		Oxalsäure (Kleesäure)		Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)		Kohlensäureanhydrid

---

Prüfung von Trinkwasser, Quell- und Brunnenwasser.

1) **Härtebestimmung des Wassers.** Unter Härte des Wassers versteht man den Gehalt desselben an gelösten Calcium- und Magnesiumsalzen. Man bestimmt letztere, indem man ein bestimmtes Volumen Wasser so lange mit einer titrierten Seifenlösung, welche man auf eine Lösung eines Calciumsalzes von bestimmtem Gehalt eingestellt hat, versetzt, bis beim Umschütteln ein bleibender Schaum entsteht. Die Seife stellt ein Gemenge von stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Natrium dar. Diese Fettsäuren verbinden sich mit dem Calcium und Magnesium zu unlöslichen Calcium- und Magnesiumseifen (a), und es entsteht erst dann ein bleibender Schaum, wenn alle Calcium- und Magnesiumsalze gefällt sind. Man erhält auf diese Weise die **Gesamthärte**.

Kocht man das Wasser, so entweicht die freie Kohlensäure, mit deren Hilfe das kohlensaure Calcium und Magnesium als saure Salze gelöst waren und die kohlensauren Salze scheiden sich aus (b). In Lösung findet sich vorzüglich nur mehr schwefelsaures Calcium. Dieses kann in dem gekochten und wieder auf das frühere Volumen gebrachten Wasser mittels Seifenlösung wie oben bestimmt werden. Letztere Härte heifst die **bleibende Härte des Wassers.**

a. $2\,C^{18}H^{35}NaO^2$ (Stearinsaures Natrium) + $CaH^2(CO^3)^2$ (Saures kohlensaures Calcium (Calciumhydrocarbonat)) =

$(C^{18}H^{35}O^2)^2Ca$ (Stearinsaures Calcium) + Na^2CO^3 (Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)) + CO^2 (Kohlensäure-anhydrid) + H^2O (Wasser)

b. $CaH^2(CO^3)^2$ (Saures kohlensaures Calcium (Calciumhydrocarbonat)) = $CaCO^3$ (Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)) + CO^2 (Kohlensäure-anhydrid) + H^2O (Wasser)

2) Prüfung auf Ammoniak und Ammoniakverbindungen. Wird Wasser mit Neſslerschem Reagens, einer alkalischen Kalium-Quecksilberjodidlösung, versetzt, so färbt es sich bei Gegenwart von Ammoniak gelb unter Abscheidung eines rötlichbraunen Niederschlages von basischem Quecksilberammoniumjodid.

$4(HgJ^2 . KJ)$ (Quecksilberjodid-Jodkalium) + $2NH^3$ (Ammoniak) + $6KOH$ (Kaliumhydroxyd) =

$2(HgJ . NH^2 + HgO)$ (Quecksilberammoniumjodid-Quecksilberoxyd) + $10KJ$ (Jodkalium (Kaliumjodid)) + $4H^2O$ (Wasser)

3) Prüfung auf salpetrige Säure. Wird Wasser mit Essigsäure oder Schwefelsäure angesäuert, so wird die salpetrige Säure aus ihrer Verbindung frei gemacht (a); versetzt man nun mit Jodzinkstärkelösung, so wird sich die Flüssigkeit blau färben, indem die salpetrige Säure aus dem Jodzink das Jod frei macht (b), welch' letzteres sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke verbindet.

a. $2NaNO^2$ (Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit)) + H^2SO^4 (Schwefelsäure) = Na^2SO^4 (Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)) + $2HNO^2$ (Salpetrige Säure)

b. $2HNO^2$ (Salpetrige Säure) + ZnJ^2 (Jodzink (Zinkjodid)) + H^2SO^4 (Schwefelsäure) =

$ZnSO^4$ (Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)) + $2NO$ (Stickoxyd) + $2H^2O$ (Wasser) + J^2 (Jod)

4) Prüfung auf Salpetersäure. Bringt man in das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser etwas Jodzinkstärke und einen blanken Streifen Zinkblech oder etwas Zinkstaub, so wird bei Gegenwart von Salpetersäure eine Blaufärbung eintreten. Das Zink entwickelt nämlich mit dem angesäuerten Wasser Wasserstoffgas (a), und dieses reduziert die Salpetersäure zu salpetriger Säure (b); letztere macht aus dem Jodzink das Jod frei (c) und dieses verbindet sich mit dem Stärkemehl zu blauer Jodstärke.

a. *Formel siehe Darstellung von Wasserstoff Nr. 4 a.*

b. $HNO^3 + H^2 = HNO^2 + H^2O$
Salpetersäure, Wasserstoff, Salpetrige Säure, Wasser

c. *Formel siehe oben Nr. 3 b.*

Quantitativ läfst sich die Salpetersäure bestimmen, indem man eine bestimmte Menge Wasser mit Eisenchlorür und Salzsäure in einem Kolben erwärmt und das sich entwickelnde Stickoxydgas durch Messen und Wiegen bestimmt, um daraus den Salpetersäuregehalt zu berechnen.

$2HNO^3 + 6FeCl^2 + 6HCl = 2NO + 3Fe^2Cl^6 + 4H^2O$
Salpetersäure, Eisenchlorür (Ferrochlorid), Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Stickoxyd, Eisenchlorid (Ferrichlorid), Wasser

5) Prüfung auf organische Stoffe. Man bestimmt dieselben mittels titrierter Lösungen von übermangansaurem Kalium und Oxalsäure, welch' beide Lösungen sich bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Weise zerlegen, dafs schwefelsaures Manganoxydul, saures schwefelsaures Kalium, Kohlensäureanhydrid und Wasser entstehen. 100 ccm Wasser werden mit einem halben ccm konzentrierter Kalilauge und 10 ccm der übermangansauren Kaliumlösung einige Zeit gekocht, hierauf mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm der Oxalsäurelösung versetzt und dann so lange übermangansaure Kaliumlösung zugefügt, bis die wasserhelle Flüssigkeit sich dauernd rosa färbt. Was man mehr als 10 ccm übermangansaurer Kaliumlösung zur Rotfärbung verbrauchte, wurde zur Oxydation der organischen Substanzen in Wasser verwendet.

$5(H^2C^2O^4 . 2H^2O) + K^2Mn^2O^8 + 4H^2SO^4 =$
Oxalsäure, Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat), Schwefelsäure

$2MnSO^4 + 2KHSO^4 + 10CO^2 + 18H^2O$
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat), Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat), Kohlensäureanhydrid, Wasser

6) Prüfung auf Chlor. a. Man fällt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser die löslichen Chlorverbindungen mit salpetersaurem Silber, wäscht den Niederschlag von Chlorsilber gut aus, trocknet und wägt ihn.

Formel siehe bei Prüfung von Aqua destillata Nr. 3. (Deutsche Pharmac.)

1 Molekül Chlorsilber = 143,5 Gwtle. entspricht 1 Atom Chlor = 35,5 Gwtlen.

b) Mafsanalytisch bestimmt man das Chlor durch eine titrierte Lösung von salpetersaurem Silber, welche in 1 Liter 17 gr salpeter-

saures Silber enthält, nachdem man einige Tropfen einer chromsauren Kaliumlösung zum Wasser zugesetzt. Solange Chlor zugegen, wird weifses Chlorsilber gefällt (a); erst wenn alles Chlor gefällt, scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag von chromsaurem Silber aus (b).

Jeder ccm Silberlösung enthält 0,017 gr salpetersaures Silber und entspricht 0,00355 gr Chlor.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Aqua destillata Nr. 3. (Deutsche Pharmac.)*

b. K^2CrO^4	+	$2AgNO^3$	=	Ag^2CrO^4	+	$2KNO^3$
Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chromsaures Silber (Silberchromat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

7) **Prüfung auf Schwefelsäure.** Das mit Salzsäure angesäuerte Wasser wird mit überschüssigem Chlorbaryum versetzt, der Niederschlag von schwefelsaurem Baryum abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Formel siehe bei Prüfung von Aqua destillata simplex (Oesterr. Pharm.) Nr. 2 c.

1 Molekül schwefelsaures Baryum = 233 Gwtle. entspricht 1 Molekül Schwefelsäureanhydrid = 80 Gwtlen.

8) **Prüfung auf freie und halbgebundene Kohlensäure.** Letztere Kohlensäure hält die kohlensauren Verbindungen des Calciums und Magnesiums als saure kohlensaure Salze in Lösung. Man benützt zur Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure eine auf Oxalsäurelösung eingestellte Baryumhydroxydlösung. Man versetzt zuerst das Wasser mit einer gesättigten Chlorbaryumlösung, um das schwefelsaure Calcium und die kohlensauren Alkalien zu entfernen (a), da diese mit Baryumhydroxyd ebenfalls Niederschläge geben würden, hierauf fügt man eine gesättigte Chlorammoniumlösung zu, um Magnesiumsalze, aus denen Baryumhydroxyd Magnesiumhydroxyd fällen würde, in leicht lösliche Doppelsalze umzuwandeln. Setzt man nun überschüssiges titriertes Barytwasser (Baryumhydroxydlösung) hinzu, so wird die Kohlensäure in Gestalt von kohlensaurem Baryum und Calcium gefällt (b). Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt, versetzt man einen Teil der Flüssigkeit mit einigen Tropfen Lakmustinktur und so lange mit Oxalsäurelösung (c), bis die blaue Färbung in rot übergegangen. Man erfährt dadurch die überschüssig zugesetzte Menge Baryumhydroxydlösung. Aus der zur Fällung der Kohlensäure benützten Menge Baryumhydroxydlösung wird die Kohlensäure berechnet.

a. $CaSO^4$	+	$BaCl^2$	=	$BaSO^4$	+	$CaCl^2$
Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)

Na^2CO^3 + $BaCl^2$ = $BaCO^3$ + $2NaCl$
Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

b. CO^2 + $Ba(OH)^2$ = $BaCO^3$ + H^2O
Kohlensäureanhydrid — Baryumhydroxyd — Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) — Wasser

$CaH^2(CO^3)^2$ + $Ba(OH)^2$ = $BaCO^3$
Saures kohlensaures Calcium (Calciumhydrocarbonat) — Baryumhydroxyd — Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)

+ $CaCO^3$ + $2H^2O$
Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Wasser

c. $Ba(OH)^2$ + $C^2H^2O^4, 2H^2O$ = BaC^2O^4, H^2O + $3H^2O$
Baryumhydroxyd — Oxalsäure — Oxalsaures Baryum (Baryumoxalat) — Wasser

9) Prüfung auf Schwefelwasserstoff. Es werden hiezu titrierte Lösungen von Jod und unterschwefligsaurem Natrium angewendet. Setzt man eine bestimmte Menge Jodlösung zu dem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser, so wird ein Teil des Jods durch den Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel verwandelt (a). Das unzersetzt gebliebene Jod wird durch Titrieren mit unterschwefligsaurem Natrium bestimmt (b). Aus der Differenz erfährt man, wie viel Jod durch den Schwefelwasserstoff gebunden wurde, und hieraus berechnet sich die Menge des letzteren.

a. $2H^2S$ + $2J^2$ = $4HJ$ + S^2
Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) (2 . 34) — Jod (4 . 127) — Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid) — Schwefel

b. J^2 + $2(Na^2S^2O^3, 5H^2O)$ =
Jod (2 . 127) — Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) (2 . 248)

$2NaJ$ + $Na^2S^4O^6$ + $10H^2O$
Jodnatrium — Tetrathionsaures Natrium (Natriumtetrathionat) — Wasser

Wasserstoffsuperoxyd.

$$H^2O^2 = H' - O'' - O'' - H'.$$

Molekulargewicht = 34.

Darstellung. 1) Leitet man durch Wasser, in welchem Baryumsuperoxyd fein verteilt ist, Kohlensäureanhydrid, so entsteht unlösliches kohlensaures Baryum, und Wasserstoffsuperoxyd ist in Lösung.

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$$

Baryumsuperoxyd — Kohlensäureanhydrid — Wasser — Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) — Wasserstoffsuperoxyd

2) Wird Baryumsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, so entsteht schwefelsaures Baryum oder Chlorbaryum und Wasserstoffsuperoxyd.

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Baryumsuperoxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Wasserstoffsuperoxyd

Eigenschaften. 1) Das Wasserstoffsuperoxyd ist eine farblose, durchsichtige, bitter schmeckende Flüssigkeit, die sich bei längerer Aufbewahrung, rascher beim Erhitzen oder bei Gegenwart von fein verteiltem Silber, Gold, Platin oder auch gewisser Metalloxyde in Wasser und Sauerstoff zerlegt.

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

Wasserstoffsuperoxyd — Wasser — Sauerstoff

2) Es wirkt oxydierend, in manchen Fällen auch reduzierend. So verwandelt es in alkalischer Lösung schwefelsaures Manganoxydul in Mangansuperoxyd (a), Goldoxyd, Silberoxyd, Platinoxyd reduziert es zu Metallen, zerfällt aber dabei selbst in Wasser und Sauerstoff (b), Mangansuperoxyd reduziert es bei Gegenwart von Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul (c).

a. $$MnSO_4 + 2KOH + H_2O_2 =$$

Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Kaliumhydroxyd — Wasserstoffsuperoxyd

$$MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

Mangansuperoxyd — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Wasser

b. $$H_2O_2 + Ag_2O = Ag_2 + H_2O + O_2$$

Wasserstoffsuperoxyd — Silberoxyd — Silber — Wasser — Sauerstoff

c. $$MnO_2 + H_2SO_4 + H_2O_2 =$$

Mangansuperoxyd — Schwefelsäure — Wasserstoffsuperoxyd

$$MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Wasser — Sauerstoff

3) Uebermangansaures Kalium wird bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Wasserstoffsuperoxyd zu schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Kalium unter Freiwerden von Sauerstoff reduziert

(a); aus Jodkaliumlösung scheidet Wasserstoffsuperoxyd Jod aus (b), welch' letzteres sich damit in Jodwasserstoff und Sauerstoff umsetzt (c).

a. $K^2Mn^2O^8$ (Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat)) + $3H^2SO^4$ (Schwefelsäure) + H^2O^2 (Wasserstoffsuperoxyd) =

$2MnSO^4$ (Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)) + K^2SO^4 (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)) + $4H^2O$ (Wasser) + $3O^2$ (Sauerstoff)

b. $2KJ$ (Jodkalium) + H^2O^2 (Wasserstoffsuperoxyd) = $2K(OH)$ (Kaliumhydroxyd) + J^2 (Jod)

c. J^2 (Jod) + H^2O^2 (Wasserstoffsuperoxyd) = $2HJ$ (Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)) + O^2 (Sauerstoff)

4) Bringt man zur Lösung des Wasserstoffsuperoxyds etwas verdünnte Schwefelsäure, einige Tropfen chromsaure Kaliumlösung und etwas Aether, so färbt sich letzterer beim Umschütteln tiefblau, indem er Ueberchromsäure gelöst enthält.

H^2O^2 (Wasserstoffsuperoxyd) + $2H^2SO^4$ (Schwefelsäure) + $2K^2CrO^4$ (Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)) =

Cr^2O^7 (Ueberchromsäure) + $2K^2SO^4$ (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)) + $3H^2O$ (Wasser)

Stickstoff. N.

Atomgewicht N : 14, Molekulargewicht N≡N : 28; drei- und fünfwertig.

Vorkommen. Der Stickstoff ist neben Sauerstoff ein Bestandteil der atmosphärischen Luft, und findet sich an Sauerstoff gebunden als salpetrige Säure und Salpetersäure, an Wasserstoff gebunden als Ammoniak, sowie in vielen tierischen und pflanzlichen Stoffen.

Darstellung. 1) Entzündet man Phosphor in atmosphärischer Luft, welche über Wasser in einer Glocke abgesperrt ist, so verbindet sich dieser mit dem Sauerstoff zu Phosphorsäureanhydrid und Stickstoff bleibt zurück.

$\underbrace{\text{Stickstoff} + \text{Sauerstoff}}_{\text{Luft}}$ + P^2 (Phosphor) = P^2O^5 (Phosphorsäureanhydrid (Phosphorpentoxyd)) + Stickstoff

2) Leitet man Luft, welche man vorher von Kohlensäure und Feuchtigkeit befreit hat, über glühende Kupferdrehspäne, so entweicht Stickstoff und Kupferoxyd bleibt zurück.

$$\underbrace{\text{Stickstoff} + \text{Sauerstoff}}_{\text{Luft}} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \text{Stickstoff}$$

3) Leitet man Chlor in wässeriges Ammoniak, so bildet sich Chlorammonium und Stickstoff entweicht (a); leitet man Chlor im Ueberschusse ein, so entsteht sehr gefährlicher Chlorstickstoff (b).

a. $$\underset{\text{Ammoniak}}{8NH^3} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl^2} = \underset{\substack{\text{Chlorammonium}\\ \text{(Ammoniumchlorid)}}}{6NH^4Cl} + \underset{\text{Stickstoff}}{N^2}$$

b. $$\underset{\substack{\text{Chlorammonium}\\ \text{(Ammoniumchlorid)}}}{NH^4Cl} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl^2} = \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffchlorid)}}}{4HCl} + \underset{\text{Chlorstickstoff}}{Cl^3N}$$

4) Wird eine konzentrierte Lösung von salpetrigsaurem Ammonium gekocht, so zerfällt dieses in Stickstoff und Wasser.

$$\underset{\substack{\text{Salpetrigsaures}\\ \text{Ammonium}\\ \text{(Ammoniumnitrit)}}}{(NH^4)NO^2} = \underset{\text{Stickstoff}}{N^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

5) Werden gleiche Teile Chlorammonium und dichromsaures Kalium erhitzt, so entweicht Stickstoff unter Bildung von Chlorkalium, Chromoxyd und Wasser.

$$\underset{\substack{\text{Chlorammonium}\\ \text{(Ammoniumchlorid)}}}{2NH^4Cl} + \underset{\substack{\text{Dichromsaures Kalium}\\ \text{(Kaliumbichromat)}}}{K^2Cr^2O^7} =$$

$$\underset{\text{Stickstoff}}{N^2} + \underset{\text{Chromoxyd}}{Cr^2O^3} + \underset{\substack{\text{Chlorkalium}\\ \text{(Kaliumchlorid)}}}{2KCl} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$$

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, das durch sehr starken Druck und Abkühlung flüssig gemacht werden kann. Er ist nicht entzündbar und besitzt zu anderen Elementen nur geringe Verwandtschaft.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Stickstoffoxydul	N^2O
Stickstoffoxyd	NO
Salpetrigsäureanhydrid	$N^2O^3 = \left.\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\right\}O$
Salpetrige Säure	$HNO^2 = NO(OH)$
Untersalpetersäure	NO^2
Salpetersäureanhydrid	$N^2O^5 = \left.\begin{matrix}N^vO^2\\N^vO^2\end{matrix}\right\}O$
Salpetersäure	$HNO^3 = N^vO^2(OH)$.

Den Ausgangspunkt für alle diese Verbindungen bildet die Salpetersäure.

Salpetersäure.

$$HNO^3 = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>\! N^v - O'' - H' = NO^2(OH).$$

Molekulargewicht = 63.

A. Reine Salpetersäure.

Bildung und Darstellung. 1) Läfst man durch ein feuchtes Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff elektrische Funken schlagen, so bildet sich Salpetersäure.

$$2H^2O + 2N^2 + 5O^2 = 4HNO^3$$

$2H^2O$	$2N^2$	$5O^2$	$4HNO^3$
Wasser	Stickstoff	Sauerstoff	Salpetersäure

2) Bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Körper bildet sich Ammoniak. Dieses wird bei Gegenwart von starken Basen durch den Sauerstoff der Luft in salpetrige Säure (a) und Salpetersäure (b) verwandelt, welch' letztere sich mit den Basen zu Salzen vereinigen.

a. $$2NH^3 + 3O^2 + CaO = Ca(NO^2)^2 + 3H^2O$$

$2NH^3$	$3O^2$	CaO	$Ca(NO^2)^2$	$3H^2O$
Ammoniak	Sauerstoff	Calciumoxyd	Salpetrigsaures Calcium (Calciumnitrit)	Wasser

b. $$Ca(NO^2)^2 + O^2 = Ca(NO^3)^2$$

$Ca(NO^2)^2$	O^2	$Ca(NO^3)^2$
Salpetrigsaures Calcium (Calciumnitrit)	Sauerstoff	Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)

3) Werden salpetersaures Kalium oder Natrium mit Schwefelsäure zu gleichen Molekülen destilliert, so geht Salpetersäure über und saures schwefelsaures Kalium oder Natrium ist im Rückstand.

$$KNO^3 + H^2SO^4 = HNO^3 + KHSO^4$$

KNO^3	H^2SO^4	HNO^3	$KHSO^4$
Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) (101)	Schwefelsäure (98)	Salpetersäure (63)	Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)

oder:

$$NaNO^3 + H^2SO^4 = HNO^3 + NaHSO^4$$

$NaNO^3$	H^2SO^4	HNO^3	$NaHSO^4$
Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) (85)	Schwefelsäure (98)	Salpetersäure (63)	Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat)

Eigenschaften und Erkennung. 1) Die wasserfreie Salpetersäure stellt eine farblose, an der Luft rauchende, ätzende Flüssigkeit dar, die am Sonnenlichte eine teilweise Zersetzung erleidet, indem sie in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt.

$$4HNO^3 = 4NO^2 + 2H^2O + O^2$$

$4HNO^3$	$4NO^2$	$2H^2O$	O^2
Salpetersäure	Untersalpetersäure	Wasser	Sauerstoff

2) Die Salpetersäure wirkt auf sehr viele Körper oxydierend und je nach der Natur des zu oxydierenden Körpers, je nach der Konzentration der Säure und je nach der Temperatur entsteht Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul oder Ammoniak.

$4Zn$	+	$10HNO^3$	=	$4Zn(NO^3)^2$	+	$5H^2O$	+	N^2O
Zink		Salpetersäure		Salpetersaures Zink (Zinknitrat)		Wasser		Stickstoffoxydul

$3Cu$	+	$8HNO^3$	=	$3Cu(NO^3)^2$	+	$4H^2O$	+	$2NO$
Kupfer		Salpetersäure		Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat)		Wasser		Stickoxyd

A^2O^3	+	$2HNO^3$	+	$2H^2O$	=	N^2O^3	+	$2H^3AsO^4$
Arsenigsäure-anhydrid		Salpetersäure		Wasser		Salpetrigsäure-anhydrid		Arsensäure

$4Zn$	+	$10HNO^3$	=	$4Zn(NO^3)^2$	+	$3H^2O$	+	$(NH^4)NO^3$
Zink		Salpetersäure		Salpetersaures Zink (Zinknitrat)		Wasser		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

3) Gewisse organische Körper werden bei Einwirkung von Salpetersäure in der Weise verändert, dafs Wasserstoff aus denselben austritt und NO^2 in die Verbindung eintritt. Man nennt solche Verbindungen Nitroverbindungen. Wird z. B. Baumwolle (Cellulose), Glycerin, Benzol mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, so entstehen solche Nitroverbindungen.

$C^6H^{10}O^5$	+	$3HNO^3$	=	$C^6H^7(NO^2)^3O^5$	+	$3H^2O$
Cellulose		Salpetersäure		Trinitrocellulose		Wasser

4) Wird eine salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und mit Indigolösung blau gefärbt, so tritt beim Erhitzen Entfärbung ein, indem die Salpetersäure das Indigoblau zu Isatin oxydiert.

$3C^{16}H^{10}N^2O^2$	+	$4HNO^3$	=	$6C^8H^5NO^2$	+	$2H^2O$	+	$4NO$
Indigoblau		Salpetersäure		Isatin		Wasser		Stickoxyd

5) Versetzt man eine salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelsäure und einem Tropfen Brucinlösung, so wird sie schön rot gefärbt. Schwefelsaure Anilinlösung erzeugt in derselben eine rosenrote bis braunrote Färbung.

6) Vermischt man eine Flüssigkeit, welche Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz enthält, mit einer konzentrierten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und setzt hierauf ein gleiches Volumen konzentrierter Schwefelsäure zu mit der Vorsicht, dafs sich beide Flüssigkeiten nicht mischen, so entsteht an deren Berührungsfläche eine braune Zone. Die Salpetersäure oxydiert nämlich einen Teil

des schwefelsauren Eisenoxyduls zu schwefelsaurem Eisenoxyd und wird dadurch zu Stickoxyd, und dieses wird von einem andern Teil schwefelsauren Eisenoxyduls mit brauner Farbe absorbiert.

$$6FeSO^4 + 2HNO^3 + 3H^2SO^4 =$$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Salpetersäure — Schwefelsäure

$$3Fe^2(SO^4)^3 + 2NO + 4H^2O$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Stickoxyd — Wasser

7) Wird eine Salpetersäure enthaltende Flüssigkeit mit geraspeltem Zink erwärmt, so wird die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert (a). Letztere erkennt man auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärkekleister durch die Blaufärbung, indem die salpetrige Säure Jod frei macht (b), das mit dem Stärkemehl blaue Jodstärke bildet.

a. $$Zn + 3HNO^3 = HNO^2 + Zn(NO^3)^2 + H^2O$$

Zink — Salpetersäure — Salpetrige Säure — Salpeters. Zink (Zinknitrat) — Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von Trinkwasser Nr. 3 b Seite 50.*

8) Kocht man Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz mit einer Auflösung von Kaliumhydroxyd und Zinkstaub oder feinem Eisenpulver, so entwickelt sich Ammoniak (a). Leitet man dieses in Normalschwefelsäure ein, so entsteht schwefelsaures Ammonium (b); titriert man die ungebundene Schwefelsäure mit Normalnatronlauge zurück, (c) so erfährt man die Menge des gebildeten Ammoniaks und kann daraus die Salpetersäure berechnen.

a. $$HNO^3 + 8KOH + 4Zn = 4Zn(OK)^2 + 3H^2O + NH^3$$

Salpetersäure (63) — Kaliumhydroxyd — Zink — Zinkkaliumoxyd — Wasser — Ammoniak (17)

b. $$H^2SO^4 + 2NH^3 = (NH^4)^2SO^4$$

Schwefelsäure (98) — Ammoniak (2 . 17) — Schwefels. Ammonium (Ammoniumsulfat)

c. $$H^2SO^4 + 2NaOH = Na^2SO^4 + H^2O$$

Schwefelsäure — Natriumhydroxyd — Schwefels. Natrium (Natriumsulfat) — Wasser

9) Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure; ihre Salze heifsen Nitrate. Je nachdem das Metall ein-, zwei- oder dreiwertig ist, besitzen sie die allgemeine Formel:

$$M'NO^3 = NO^2(OM')$$

$$M''(NO^3)^2 = \left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} M''$$

$$M'''(NO^3)^3 = \left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix} M'''$$

10) Die salpetersauren Salze entwickeln beim Glühen Sauerstoff und dienen daher als Oxydationsmittel. Die salpetersauren Alkalien zerfallen hierbei in salpetrigsaure Salze und Sauerstoff (a), die der alkalischen Erdmetalle und Metalle in Oxyde, Untersalpetersäure und Sauerstoff (b).

a. $$2KNO^3 = 2KNO^2 + O^2$$

$2KNO^3$	$2KNO^2$	O^2
Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)	Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)	Sauerstoff

b. $$2Ca(NO^3)^2 = 2CaO + 4NO^2 + O^2$$

$2Ca(NO^3)^2$	$2CaO$	$4NO^2$	O^2
Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)	Calciumoxyd	Untersalpetersäure	Sauerstoff

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum nitricum.**

1) Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,185 spez. Gew., in 100 Teilen 30 Teile Salpetersäure enthaltend.

2) Mit Kupfer erhitzt entwickeln sich gelbrote Dämpfe von Untersalpetersäure, indem sich salpetersaures Kupfer mit blauer Farbe löst und das freiwerdende Stickstoffoxyd (a) sich sogleich durch den Sauerstoff der Luft in Untersalpetersäure verwandelt (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 2.*

b. $$2NO + O^2 = 2NO^2$$

$2NO$	O^2	$2NO^2$
Stickstoffoxyd	Sauerstoff	Untersalpetersäure

3) Mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt entstehe auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keine Färbung oder Fällung, was Metalle (Kupfer, Blei) anzeigen würde (a), bei Gegenwart von Jodsäure färbt sich die Flüssigkeit bräunlich, indem sich Jod und Schwefel abscheidet (b); ein Ueberschufs von Schwefelwasserstoff entfärbt die Flüssigkeit wieder, indem das ausgeschiedene Jod mit dem Schwefelwasserstoff Jodwasserstoff bildet unter Abscheidung von Schwefel (c).

a. $$Pb(NO^3)^2 + H^2S = PbS + 2HNO^3$$

$Pb(NO^3)^2$	H^2S	PbS	$2HNO^3$
Salpetersaures Blei (Bleinitrat)	Schwefelwassserstoff (Wasserstoffsulfid)	Schwefelblei (Bleisulfid)	Salpetersäure

b. $$4HJO^3 + 10H^2S = 2J^2 + 12H^2O + 5S^2$$

$4HJO^3$	$10H^2S$	$2J^2$	$12H^2O$	$5S^2$
Jodsäure	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Jod	Wasser	Schwefel

c. $$2J^2 + 2H^2S = 4HJ + S^2$$

$2J^2$	$2H^2S$	$4HJ$	S^2
Jod	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)	Schwefel

4) In der verdünnten Säure $(1 = 5)$ entstehe durch salpetersaures Silber keine weifse Fällung von Chlorsilber, was Chlorverbindungen anzeigen würde.

$$HCl + AgNO^3 = AgCl + HNO^3$$

HCl	$AgNO^3$	$AgCl$	HNO^3
Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Chlorsilber (Silberchlorid)	Salpetersäure

5) Nach Uebersättigen der verdünnten Säure mit Ammoniak, wobei salpetersaures Ammonium entsteht (a), und nach Zusatz von wenig Weinsäurelösung darf durch Schwefelammonium keine grüne oder schwarze Färbung oder Fällung entstehen. Die Weinsäure verhindert die Fällung des Eisens durch Ammoniak, in-

dem sich weinsaures Eisenoxyd bildet (b), Schwefelammonium fällt das Eisen als Schwefeleisen (c).

a. $HNO^3 + NH^3 = (NH^4)NO^3$
Salpetersäure, Ammoniak, Salpeters. Ammonium (Ammoniumnitrat)

b. $Fe^2(NO^3)^6 + 6NH^3 + 3C^4H^6O^6 =$
Salpeters. Eisenoxyd (Ferrinitrat), Ammoniak, Weinsäure

$(C^4H^4O^6)^3Fe^2 + 6(NH^4)NO^3$
Weinsaures Eisenoxyd, Salpeters. Ammonium (Ammoniumnitrat)

c. $(C^4H^4O^6)^3Fe^2 + 6NH^4HS =$
Weinsaures Eisenoxyd, Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)

$2FeS + 3C^4H^4(NH^4)^2O^6 + S + 3H^2S$
Schwefeleisen, Weinsaures Ammonium, Schwefel, Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

6) In der verdünnten Säure (1 = 5) darf durch salpetersaures Baryum innerhalb 5 Minuten nur Opalisierung eintreten. Entsteht ein Niederschlag, so enthält die Salpetersäure zu viel Schwefelsäure.

$H^2SO^4 + Ba(NO^3)^2 = BaSO^4 + 2HNO^3$
Schwefelsäure, Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat), Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat), Salpetersäure

7) Mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit wenig Chloroform geschüttelt, darf letzteres nicht violett gefärbt werden. Es würde dieses freies Jod anzeigen. Auch darf nach Zusatz von etwas Zinnfeile und schwachem Erwärmen keine violette Färbung des Chloroforms eintreten. Wird nämlich mäfsig verdünnte Salpetersäure mit Zinn erwärmt, so bildet sich salpetersaures Zinnoxyd unter Freiwerden von salpetriger Säure (a). Ist Jodsäure zugegen, so wird diese durch die salpetrige Säure zersetzt, indem Salpetersäure, Jod und Wasser entsteht (b). Das Jod löst sich in Chloroform mit violetter Farbe auf.

a. $Sn + 6HNO^3 = Sn(NO^3)^4 + 2HNO^2 + 2H^2O$
Zinn, Salpetersäure, Salpetersaures Zinnoxyd (Stanninitrat), Salpetrige Säure, Wasser

b. $5HNO^2 + 2HJO^3 = 5HNO^3 + H^2O + J^2$
Salpetrige Säure, Jodsäure, Salpetersäure, Wasser, Jod

8) Werden 3 gr der Säure mit 10 ccm Wasser verdünnt, einige Tropfen Phenolphtaleinlösung und Normalkalilösung zugefügt, so sollen 14,3 ccm bis zur bleibenden Violettfärbung der Flüssigkeit gebraucht werden. Das Kaliumhydroxyd neutralisiert die Salpetersäure, indem salpetersaures Kalium entsteht. Das Phenolphtaleïn, welches als Indicator dient (siehe organische Chemie), färbt saure Lösungen nicht; der geringste Ueberschufs von freiem Alkali färbt die Lösung violettrot.

$KOH + HNO^3 = KNO^3 + H^2O$
Kaliumhydroxyd (56), Salpetersäure (63), Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat), Wasser

Die Normalkalilösung enthält in 1 Liter 56 gr Kaliumhydroxyd; 1 ccm der Lösung enthält 0,056 gr Kaliumhydroxyd und entspricht 0,063 gr Salpetersäure. 14,3 ccm Normalkalilösung entsprechen daher $14,3 \times 0,063 = 0,9009$ gr Salpetersäure, welche in 3 gr der Säure enthalten sein sollen. 100 gr der Säure enthalten:

$$3 : 0,9009 = 100 : x$$
$$x = 30 \text{ gr Salpetersäure.}$$

Oesterr. Pharmac. Acidum nitricum concentratum purum.

Darstellung. 2000 gr rohe Salpetersäure werden mit 50 gr salpetersaurem Kalium in eine Retorte zusammengebracht und destilliert. Das erste Destillat wird, so lange es mit salpetersaurem Silber getrübt wird, also Chlor enthält, beseitigt (a). Das Destillat wird auf ein spec. Gew. von 1,30 gebracht.

Der Zusatz von salpetersaurem Kalium bezweckt etwa vorhandene Schwefelsäure als schwefelsaures Kalium zurückzuhalten (b).

a. *Formel siehe oben bei Prüfung von Acid. nitric. Nr. 4.*

b. $H^2SO^4 + 2KNO^3 = K^2SO^4 + 2HNO^3$

Schwefelsäure — Salpeters. Kalium (Kaliumnitrat) — Schwefels. Kalium (Kaliumsulfat) — Salpetersäure

Prüfung. 1) Die Flüssigkeit sei farblos und vollkommen flüchtig.

2) Mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt werde die Säure weder durch Chlorbaryumlösung noch durch salpetersaures Silber getrübt. Ersteres würde Schwefelsäure (a), letzteres Chlor oder Chlorverbindungen (b) anzeigen.

a. $H^2SO^4 + BaCl^2 = BaSO^4 + 2HCl$

Schwefelsäure — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. *Formel siehe oben bei Prüfung von Acid. nitric. Nr. 4.*

3) 3 gr der Säure werden mit der 4fachen Menge Wasser verdünnt, einige Tropfen Lakmustinktur hinzugefügt, und die rote Flüssigkeit so lange mit der acidimetrischen Lösung versetzt, bis die rote Farbe in Blau übergegangen. Man mufs hierzu 22,8 gr der letzteren Lösung verbrauchen.

Jedes Gramm der acidimetrischen Lösung, welches 40 Milligr. Natriumhydroxyd enthält, entspricht 1 Aequivalent Salpetersäure (63) in Milligr. ausgedrückt. 22,8 gr der Lösung entsprechen daher $22,8 \times 63 = 1,4364$ gr Salpetersäure, welche 3 gr der Säure enthalten sollen. 100 gr. der Säure enthalten:

$$3 : 1,4364 = 100 : x$$
$$x = 47,88 \text{ gr Salpetersäure.}$$

$HNO^3 + NaOH = NaNO^3 + H^2O$

Salpetersäure — Natriumhydroxyd — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) — Wasser

Acidum nitricum crudum.

Spez. Gew.: 1,35.

Acidum nitricum dilutum purum.

Spez. Gew.: 1,13.

10 gr der Säure sollen zur Neutralisation 34 gr der acidimetrischen Lösung verbrauchen. Sie enthalten daher $34 \times 63 = 2,142$ gr Salpetersäure, demnach 100 gr der Säure 21,42 gr Salpetersäure.

B. Rauchende Salpetersäure.

Darstellung. Destilliert man salpetersaures Kalium oder Natrium mit Schwefelsäure und zwar in dem Verhältnifs von 2 Molekülen des ersteren und 1 Molekül der letzteren, so wird zuerst nur 1 Molekül salpetersaures Kalium zerlegt, indem Salpetersäure frei wird unter Bildung von saurem schwefelsaurem Kalium (a). Erhitzt man hierauf stärker, so zersetzt das saure Salz das zweite Molekül salpetersaures

Kalium, Salpetersäure wird frei und schwefelsaures Kalium gebildet (b). Bei dieser hohen Temperatur aber zerlegt sich ein Teil der Salpetersäure in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure (c), welch' letztere sich der zuerst übergegangenen Säure beimischt.

a. $2KNO^3$ (Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) (2 . 101)) + H^2SO^4 (Schwefelsäure (98)) =

$KHSO^4$ (Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)) + HNO^3 (Salpetersäure) + KNO^3 (Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat))

b. KNO^3 (Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)) + $KHSO^4$ (Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)) = K^2SO^4 (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)) + HNO^3 (Salpetersäure)

c. $4HNO^3$ (Salpetersäure) = $2H^2O$ (Wasser) + O^2 (Sauerstoff) + $4NO^2$ (Untersalpetersäure)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum nitricum fumans.**

1) Klare, rotbraune Flüssigkeit, welche erstickende gelbe Dämpfe ausstöfst. Spez. Gew.: 1,45 bis 1,50.

2) Mit dem 150fachen Volumen Wasser verdünnt, darf sie durch salpetersaures Baryum und durch salpetersaures Silber erst nach 5 Minuten getrübt werden. Ein Niederschlag würde im ersten Falle einen zu grofsen Gehalt an Schwefelsäure (a), in letzterem Falle an Chlorverbindungen (b) anzeigen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. nitric. Nr. 6.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 4.*

Salpetersäureanhydrid (Stickstoffpentoxyd).

$$N^2O^5 = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix} \!\!>\! N^{v} \!-\! O'' \!-\! N^{v} \!<\!\! \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix} = \left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O$$

Molekulargewicht = 108.

Darstellung. 1) Leitet man trockenes Chlorgas über trockenes salpetersaures Silber und erwärmt gelinde, so bildet sich zunächst **Nitroxylchlorid**, das Chlorid der Salpetersäure (a). Dieses setzt sich mit salpetersaurem Silber um in Chlorsilber und Salpetersäureanhydrid (b).

a. $2AgNO^3$ (Salpeters. Silber (Silbernitrat)) + $2Cl^2$ (Chlor) = $2NO^2Cl$ (Nitroxylchlorid) + $2AgCl$ (Chlorsilber (Silberchlorid)) + O^2 (Sauerstoff)

b. $AgNO^3 + NO^2Cl = AgCl + N^2O^5$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Nitroxylchlorid — Chlorsilber (Silberchlorid) — Salpetersäureanhydrid

2) Mischt man bei starker Abkühlung konzentrierte reine Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid, und erhitzt vorsichtig, so destilliert Salpetersäureanhydrid und Metaphosphorsäure bleibt zurück.

$$2HNO^3 + P^2O^5 = N^2O^5 + 2HPO^3$$

Salpetersäure — Phosphorsäureanhydrid — Salpetersäureanhydrid — Metaphosphorsäure

Eigenschaften. 1) Das Salpetersäureanhydrid bildet grofse, farblose Krystalle, die bei längerem Aufbewahren oder rascher beim Erhitzen in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfallen.

$$2N^2O^5 = 4NO^2 + O^2$$

Salpetersäureanhydrid — Untersalpetersäure — Sauerstoff

2) In Wasser löst sich das Salpetersäureanhydrid zu Salpetersäure.

$$N^2O^5 + H^2O = 2HNO^3$$

Salpetersäureanhydrid — Wasser — Salpetersäure

Untersalpetersäure (Stickstoffdioxyd).

$$NO^2 = N^{v}\begin{cases} O'' \\ O'' \end{cases}$$

Molekulargewicht = 46.

Die Untersalpetersäure (Stickstoffdioxyd) stellt ein gelbrotes Gas dar, das sich bei starker Abkühlung in eine gelbrote Flüssigkeit und noch stärker abgekühlt in farblose Krystalle verwandelt, indem je 2 Moleküle Stickstoffdioxyd sich vereinigen zu 1 Molekül Stickstofftetroxyd.

$$N^2O^4 = \begin{matrix} N^{v}\begin{cases} O'' \\ O'' \end{cases} \\ | \\ N^{v}\begin{cases} O'' \\ O'' \end{cases} \end{matrix}$$

Dieses kann nur bei niedriger Temperatur bestehen, und 1 Molekül desselben zerfällt leicht wieder in 2 Moleküle Stickstoffdioxyd.

Bildung und Darstellung. Kommen 2 Volumina Stickoxyd und 1 Volumen Sauerstoff zusammen (a) oder leitet man Schwefligsäureanhydrid in Salpetersäure (b) oder wird salpetersaures Blei stärker erhitzt (c), so entwickelt sich Stickstoffdioxyd.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO^2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2}$$

$$\text{c.}\quad \underset{\substack{\text{Salpetersaures Blei}\\ \text{(Bleinitrat)}}}{2Pb(NO^3)^2} = \underset{\text{Bleioxyd}}{2PbO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4NO^2}$$

Eigenschaften. 1) Kommt Stickstoffdioxyd oder Stickstofftetroxyd mit eiskaltem Wasser zusammen, so zerfallen sie in salpetrige Säure und Salpetersäure (a); mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Stickstoffoxyd und Salpetersäure (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO^2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO^3}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{3NO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{NO}$$

2) Kommt Stickstoffdioxyd mit Basen zusammen, so entsteht ein Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen.

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\substack{\text{Salpetrigsaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumnitrit)}}}{KNO^2} + \underset{\substack{\text{Salpetersaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumnitrat)}}}{KNO^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

3) Leitet man Stickstoffdioxyd in konzentrierte Schwefelsäure, so scheiden sich Krystalle aus von Nitrosulfonsäure (a), welche auch bei der Fabrikation von Schwefelsäure zuweilen in den Bleikammern auftreten, und deshalb Bleikammerkrystalle genannt werden. Mit Wasser zersetzen sich diese Krystalle in Schwefelsäure und Salpetrigsäureanhydrid (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Nitrosulfonsäure}}{SO^2\begin{cases}ONO\\ OH\end{cases}} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO^3}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Nitrosulfonsäure}}{2SO^2\begin{cases}ONO\\ OH\end{cases}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4} + \underset{\text{Salpetrigsäureanhydrid}}{N^2O^3}$$

Salpetrigsäureanhydrid (Stickstofftrioxyd).

$$N^2O^3 = \begin{matrix} N^v\!\!=\!O'' \\ \| \;\; \rangle O'' \\ N^v\!\!=\!O'' \end{matrix} = \begin{matrix}NO\\ NO\end{matrix}\Big\} O$$

Molekulargewicht = 76.

Darstellung. 1) Leitet man ein Gemisch von 4 Volumina Stickstoffoxyd und 1 Volumen Sauerstoff durch eine gut abgekühlte

Röhre, so verdichtet sich eine blaugefärbte Flüssigkeit, die Salpetrigsäureanhydrid darstellt.

$$\underset{\text{Stickstoffoxyd}}{4NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Salpetrigsäureanhydrid}}{2N^2O^3}$$

2) Erwärmt man Stärke, Zucker und andere organische Stoffe mit Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 spez. Gew. oder läfst man eine solche Säure auf Arsenigsäureanhydrid in der Wärme einwirken, so entwickeln sich Dämpfe von Salpetrigsäureanhydrid, in letzterem Falle unter Bildung von Arsensäure.

$$\underset{\text{Arsenigsäureanhydrid}}{As^2O^3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Salpetrigsäureanhydrid}}{N^2O^3} + \underset{\text{Arsensäure}}{2H^3AsO^4}$$

In sehr kaltem Wasser löst sich das Salpetrigsäureanhydrid zu

Salpetriger Säure.

$$HNO^2 = O'' = N''' - O'' - H' = NO(OH).$$

Die Lösung enthält auch etwas Stickstoffdioxyd und Stickstoffoxyd. Wird dieselbe gelinde erwärmt, so zerfällt die salpetrige Säure in Salpetersäure, Stickstoffoxyd und Wasser.

$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{3HNO^2} = \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO}$$

Die salpetrige Säure ist vorzüglich in ihren Salzen bekannt.

Die salpetrigsauren Salze, Nitrite genannt, entstehen durch Reduktion der salpetersauren Salze (a), sowie durch Glühen gewisser salpetersaurer Salze (b).

a. $$\underset{\text{Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)}}{KNO^3} + \underset{\text{Blei}}{Pb} = \underset{\text{Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)}}{KNO^2} + \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO}$$

b. $$\underset{\text{Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)}}{2KNO^3} = \underset{\text{Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)}}{2KNO^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

Erkennung der salpetrigsauren Salze. 1) Die salpetrigsauren Salze werden fast durch alle übrigen Säuren zersetzt, indem die salpetrige Säure in Freiheit gesetzt wird, welche aber sogleich zerfällt in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser (a). Das Stickoxyd nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und entweicht als Stickstoffdioxyd in roten Dämpfen (b).

a. $3KNO^2 + 3HCl = HNO^3 + 2NO + 3KCl + H^2O$
Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Salpetersäure — Stickstoffoxyd — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser

b. $2NO + O^2 = 2NO^2$
Stickstoffoxyd — Sauerstoff — Stickstoffdioxyd

2) Wird salpetrige Säure oder ein salpetrigsaures Salz mit Jodkaliumstärkekleister zusammengebracht und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so entsteht eine Blaufärbung der Flüssigkeit, indem die frei gemachte salpetrige Säure Jod aus dem Jodkalium frei macht, welches sich mit dem Stärkemehl zu blauer Jodstärke verbindet.

$4KJ + 4HNO^2 + 2H^2SO^4 =$
Jodkalium (Kaliumjodid) — Salpetrige Säure — Schwefelsäure

$2K^2SO^4 + 2J^2 + 4NO + 4H^2O$
Schwefels. Kalium (Kaliumsulfat) — Jod — Stickstoffoxyd — Wasser

Stickstoffoxyd (Stickoxyd).

$NO = N''' = O''$.

Molekulargewicht = 30.

Darstellung. 1) Beim Auflösen gewisser Metalle, wie Kupfer, Silber, Quecksilber etc. in nicht zu konzentrierter Salpetersäure bildet sich Stickstoffoxyd.

$3Cu + 8HNO^3 = 3Cu(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO$
Kupfer — Salpetersäure — Salpeters. Kupfer (Kupfernitrat) — Wasser — Stickstoffoxyd

2) Wird Schwefligsäureanhydrid in heifse, verdünnte Salpetersäure geleitet, so entsteht Schwefelsäure, und Stickstoffoxyd entweicht.

$3SO^2 + 2HNO^3 + 2H^2O = 3H^2SO^4 + 2NO$
Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Salpetersäure — Wasser — Schwefelsäure — Stickstoffoxyd

3) Erwärmt man eine salzsäurehaltige Lösung von Eisenchlorür mit salpetersaurem Kalium, so bildet sich Eisenchlorid, Chlorkalium und Stickstoffoxyd wird frei.

$6FeCl^2 + 2KNO^3 + 8HCl =$
Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$3Fe^2Cl^6 + 2KCl + 4H^2O + 2NO$
Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser — Stickstoffoxyd

Eigenschaften. 1) Das Stickstoffoxyd ist ein farbloses, coërcibles Gas, das an der Luft sogleich Sauerstoff aufnimmt und sich in rotgelbes Stickstoffdioxydgas verwandelt.

$$\underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2}$$

2) Es wird von einer konzentrierten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul absorbiert, wobei eine schwarzbraune Färbung auftritt. Beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Stickstoffoxyd.

3) Leitet man Stickstoffoxyd in konzentrierte Salpetersäure, so entsteht Salpetrigsäureanhydrid und salpetrige Säure.

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{HNO^3} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO} = \underset{\text{Salpetrigsäureanhydrid}}{N^2O^3} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO^2}$$

Stickstoffoxydul (Stickstoffmonoxyd).

$$N^2O = \begin{matrix} N''' \\ \| \\ N''' \end{matrix} \!\!>\! O''$$

Molekulargewicht = 44.

Darstellung. 1) Wird salpetersaures Ammonium langsam erhitzt, so zerfällt es in Stickstoffoxydul und Wasser.

$$\underset{\substack{\text{Salpetersaures Ammonium} \\ \text{(Ammoniumnitrat)}}}{(NH^4)NO^3} = \underset{\text{Stickstoffoxydul}}{N^2O} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

2) Wirkt sehr verdünnte Salpetersäure auf gekörntes Zink, Zinn, Eisenfeile, so entstehen salpetersaure Salze unter Freiwerden von Stickstoffoxydul.

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{10HNO^3} + \underset{\text{Zink}}{4Zn} = \underset{\substack{\text{Salpetersaures Zink} \\ \text{(Zinknitrat)}}}{4Zn(NO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O} + \underset{\text{Stickstoffoxydul}}{N^2O}$$

Eigenschaften. Das Stickstoffoxydul ist ein farbloses, coërcibles Gas, in welchem ein glimmender Holzspan sich entzündet, und welches die Verbrennung vieler Körper unterhält. Eingeatmet erzeugt es Bewufstlosigkeit. Mit Wasserstoffgas gemengt und angezündet explodiert das Gemenge, indem sich Wasser bildet und Stickstoff frei wird.

$$\underset{\text{Stickstoffoxydul}}{N^2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} = \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Stickstoff}}{N^2}$$

Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Ammoniak.

$$NH^3 = N''' \begin{cases} H' \\ H' \\ H' \end{cases}$$

Molekulargewicht = 17.

Bildung und Darstellung. 1) Bei der Fäulnis und Verwesung, sowie bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper entwickelt sich Ammoniak.

2) Leitet man Stickstoffoxyd und Wasserstoff über glühenden Platinschwamm, so entsteht Ammoniak und Wasser.

$$\underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{5H^2} = \underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

3) Wird Zink in mäfsig verdünnter Salpetersäure gelöst, so bildet sich salpetersaures Zink unter Freiwerden von Stickstoffoxyd und Wasserstoff (a); diese setzen sich im Entstehungsmomente um in Wasser und Ammoniak, das sich mit einem andern Teil Ammoniak zu salpetersaurem Ammonium vereinigt (b).

a. $$\underset{\text{Zink}}{4Zn} + \underset{\text{Salpetersäure}}{10HNO^3} = \underset{\substack{\text{Salpeters. Zink} \\ \text{(Zinknitrat)}}}{4Zn(NO^3)^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} + \underset{\substack{\text{Stickstoff-} \\ \text{oxyd}}}{2NO} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{5H^2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} = \underset{\substack{\text{Salpetersaures} \\ \text{Ammonium} \\ \text{(Ammoniumnitrat)}}}{2(NH^4)NO^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

4) Wird salpetersaures Kalium oder Natrium mit Natriumhydroxyd und Zinkpulver erhitzt, so entsteht Zinkoxydnatrium, Ammoniak und Wasser.

$$\underset{\substack{\text{Salpetersaures Natrium} \\ \text{(Natriumnitrat)}}}{NaNO^3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{7NaOH} + \underset{\text{Zink}}{4Zn} =$$

$$\underset{\text{Zinkoxydnatrium}}{4Zn(ONa)^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3}$$

5) Zur Darstellung von Ammoniak erhitzt man Chlorammonium mit Calciumhydroxyd; es bildet sich Chlorcalcium und Wasser, und Ammoniak entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Chlorammonium} \\ \text{Ammoniumchlorid)}}}{2NH^4Cl} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} = \underset{\substack{\text{Chlorcalcium} \\ \text{(Calciumchlorid)}}}{CaCl^2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Das Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes, coërcibles Gas, das sich an der Luft nicht entzünden läfst, im Sauerstoffgase aber zu Stickstoff und Wasser verbrennt.

$$4NH^3 + 3O^2 = 6H^2O + 2N^2$$
Ammoniak — Sauerstoff — Wasser — Stickstoff

2) Läfst man durch Ammoniak elektrische Funken schlagen, oder leitet man es durch glühende Röhren, so zerfallen 2 Volumina Ammoniak in 3 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Stickstoff (a). Leitet man ein Gemenge von Ammoniak mit Luft oder Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm, so verwandelt es sich in Salpetersäure (b).

a. $$2NH^3 = 3H^2 + N^2$$
Ammoniak — Wasserstoff — Stickstoff

b. $$NH^3 + 2O^2 = HNO^3 + H^2O$$
Ammoniak — Sauerstoff — Salpetersäure — Wasser

3) Ozon verwandelt Ammoniak in salpetrigsaures Ammonium, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff.

$$2NH^3 + 4O^3 = (NH^4)NO^2 + H^2O^2 + 4O^2$$
Ammoniak — Ozon — Salpetrigsaures Ammonium (Ammoniumnitrit) — Wasserstoffsuperoxyd — Sauerstoff

4) Kommt ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchtetes Papier mit Ammoniak zusammen, so schwärzt sich dasselbe, indem basisch salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammonium entsteht.

$$3Hg^2(NO^3)^2 + 6NH^3 + 3H^2O =$$
Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) — Ammoniak — Wasser

$$[(NH^3)^2Hg^2(NO^3)^2, 2Hg^2O \,.\, H^2O] + 4(NH^4)NO^3$$
Basisch salpeters. Quecksilberoxydul-Ammonium (Basisches Mercurodiammoniumnitrat) — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

5) Versetzt man eine Lösung von Ammoniak mit Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich ein weifser Niederschlag von Quecksilberamidochlorid aus.

Formel siehe bei Prüfung von Aqua destillata Nr. 2 Seite 48.

6) Wird ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab in einen Raum gebracht, in welchem sich freies Ammoniak befindet, so bilden sich weifse Nebel von Chlorammonium.

$$NH^3 + HCl = NH^4Cl$$
Ammoniak — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

7) Enthält eine Flüssigkeit Ammoniak oder eine Ammoniumverbindung, so entsteht auf Zusatz einer alkalischen Kalium-Quecksilberjodidlösung eine gelbe Färbung unter Abscheidung von basischem Quecksilberammoniumjodid.

Formel siehe bei Prüfung von Trinkwasser Nr. 2 Seite 50.

8) Mit Säuren verbindet sich das Ammoniak direkt zu Salzen, den Ammoniumverbindungen, indem der Wasserstoff der Säure sich mit dem Ammoniak zu Ammonium NH^4 vereinigt (a). Mit Säureanhydriden verbindet es sich zu Ammoniumsalzen einer Aminsäure. Letztere kann man betrachten als Säuren, in welchen die Hydroxylgruppen OH ganz oder teilweise durch Amidogruppen NH^2 ersetzt sind (b).

a. $2NH^3 + H^2SO^4 = (NH^4)^2SO^4$

Ammoniak — Schwefelsäure — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat

b. $CO^2 + 2NH^3 = CO\begin{cases} NH^2 \\ O(NH^4) \end{cases}$

Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Ammoniak — Carbaminsaures Ammonium

9) Wird eine Ammoniumverbindung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erwärmt, so entwickelt sich Ammoniak unter Bildung eines Alkalisalzes.

$NH^4Cl + NaOH = NH^3 + NaCl + H^2O$

Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Natriumhydroxyd — Ammoniak — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Liquor Ammonii caustici.**

1) Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlich stechendem Geruche und stark alkalischer Reaktion. Spez. Gew.: 0,96, in 100 Teilen 10 Teile Ammoniak enthaltend.

2) Beim Darüberhalten eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes bilden sich weifse Nebel von Chlorammonium.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften des Ammoniaks Nr. 6.

3) Mit dem 4fachen Volumen Kalkwasser gemischt, darf es sich nicht trüben. Bei Gegenwart von kohlensaurem Ammonium entsteht ein weifser Niederschlag von kohlensaurem Calcium.

$(NH^4)^2CO^3 + Ca(OH)^2 = CaCO^3 + 2NH^3 + 2H^2O$

Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat) — Calciumhydroxyd — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Ammoniak — Wasser

4) Mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt darf weder durch Schwefelammonium noch durch oxalsaures Ammonium eine Trübung entstehen. Im ersteren Falle wären Metalle (Blei, Eisen, Kupfer) (a), im letzteren Kalk zugegen (b).

a. $CuO(NH^4,OH)^4 + NH^4HS = CuS + 5NH^3 + 5H^2O$

Kupferoxydammoniak — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium) — Schwefelkupfer (Kupfersulfid) — Ammoniak — Wasser

b. $CaCl^2 + (NH^4)^2C^2O^4 = 2NH^4Cl + CaC^2O^4$

Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)

5) Nach Uebersättigen mit Essigsäure, wobei essigsaures Ammonium gebildet wird (a), entstehe durch Schwefelwasserstoffwasser keine dunkle Fällung, was

Metalle (Kupfer, Blei) (b) anzeigen würde. Auch darf durch salpetersaures Baryum keine Schwefelsäure (c), noch nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silber kein Chlor (d) durch weifse Trübungen angezeigt werden.

a.	NH^3	+	$C^2H^4O^2$	=	$C^2H^3(NH^4)O^2$			
	Ammoniak		Essigsäure		Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)			
b.	$(C^2H^3O^2)^2Pb$	+	H^2S	=	PbS	+	$2C^2H^4O^2$	
	Essigsaures Blei (Bleiacetat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelblei (Bleisulfid)		Essigsäure	
c.	$(NH^4)^2SO^4$	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$2(NH^4)NO^3$	
	Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)	
d.	NH^4Cl	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	$(NH^4)NO^3$	
	Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Salpeters. Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)	

6) Mit Salpetersäure übersättigt, wobei salpetersaures Ammonium entsteht und zur Trockene verdampft, mufs es einen farblosen Rückstand geben, der bei höherer Temperatur vollständig flüchtig ist. Ein gefärbter Rückstand zeigt empyreumatische Stoffe, ein violetter Anilin, Toluidin etc. an.

NH^3	+	HNO^3	=	$(NH^4)NO^3$
Ammoniak		Salpetersäure		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

7) Werden 4 gr des Salmiakgeistes mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit ein paar Tropfen Lakmustinktur versetzt, so müssen bis zur Rötung der Flüssigkeit 23,5 ccm Normalsalzsäure verbraucht werden.

NH^3	+	HCl	=	NH^4Cl
Ammoniak (17)		Chlorwasserstoff (36,5)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

Die Normalsalzsäure enthält in 1 Liter 36,5 gr Chlorwasserstoff, in 1 ccm ist enthalten 0,0365 gr, und diese Menge entspricht 0,017 gr Ammoniak. 23,5 ccm Normalsalzsäure entsprechen daher $23{,}5 \times 0{,}017 = 0{,}3995$ gr Ammoniak, welche in 4 gr Salmiakgeist enthalten sein sollen. 100 gr des letzteren müssen enthalten $25 \times 0{,}3995 = 9{,}987$ gr Ammoniak.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von Ammonia.

1) Die klare, farblose Flüssigkeit sei vollständig flüchtig und besitze ein spez. Gew. von 0,960.

2) Sie darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Chlorbaryum einen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstand erzeugen. Ersteres würde Metalle (a), letzteres Schwefelsäure (b) anzeigen.

a.	$CuO(NH^4OH)^4$	+	H^2S	=	CuS	+	$5H^2O$	+	$4NH^3$	
	Kupferoxydammoniak		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelkupfer (Kupfersulfid)		Wasser		Ammoniak	
b.	$(NH^4)^2SO^4$	+	$BaCl^2$	=	$BaSO^4$	+	$2NH^4Cl$			
	Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)			

3) Sie enthält in 100 Teilen 10 Teile Ammoniak; 5 gr derselben mit 10 gr Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Lakmustinktur blau gefärbt, sollen bis

zur Rotfärbung 29,4 gr der alkalimetrischen Lösung (Oxalsäurelösung) gebrauchen. Es bildet sich oxalsaures Ammonium.

$C^2H^2O^4, 2H^2O$	+	$2NH^3$	=	$C^2(NH^4)^2O^4, H^2O$	+	H^2O
Oxalsäure (126)		Ammoniak (2 . 17)		Oxalsaures Ammonium		Wasser

Jedes Gramm der alkalimetrischen Lösung enthält 63 mgr Oxalsäure aufgelöst, und entspricht 17 mgr Ammoniak. 29,4 gr der Lösung entsprechen daher 29,4 × 17 = 0,504 gr Ammoniak, welche in 5 gr Salmiakgeist enthalten sein sollen. In 100 gr des letzteren müssen 20 × 0,504 = 10,08 gr Ammoniak enthalten sein.

Haloidverbindungen des Stickstoffs.

Chlorstickstoff.

$$NCl^3 = N''' \begin{cases} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{cases}$$

Molekulargewicht = 120,5.

Darstellung. Leitet man Chlor in Ammoniakflüssigkeit, so entsteht Chlorwasserstoff und Stickstoff wird frei; ersterer verbindet sich mit einem anderen Teil Ammoniak zu Chlorammonium (a); wird Chlor im Ueberschufs eingeleitet, so entsteht Chlorwasserstoff und Chlorstickstoff (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Stickstoff 3 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 b.*

Eigenschaften. Der Chlorstickstoff stellt ein gelbliches Oel dar, das sehr leicht explodiert.

Bromstickstoff.

$$NBr^3 = N''' \begin{cases} Br' \\ Br' \\ Br' \end{cases}$$

Darstellung. Tröpfelt man Chlorstickstoff in eine Lösung von Bromkalium, so scheidet sich Bromstickstoff als dunkelrotes Oel aus, das leicht explodiert, und Chlorkalium geht in Lösung.

NCl^3	+	$3KBr$	=	NBr^3	+	$3KCl$
Chlorstickstoff		Bromkalium (Kaliumbromid)		Bromstickstoff		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Jodstickstoff.

NJ^3.

Darstellung. Digeriert man gepulvertes Jod mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit, oder versetzt man eine weingeistige Jodlösung mit Ammoniakflüssigkeit, und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet

sich Jodstickstoff, ein schwarzes, sehr leicht explodierbares Pulver, aus, und Jodammonium ist in Lösung.

$3J^2$	+	$4NH^3$	=	$3NH^4J$	+	NJ^3
Jod		Ammoniak		Jodammonium (Ammoniumjodid)		Jodstickstoff

Schwefel. S.

Atomgewicht: S = 32; Molekulargewicht: S = S : 64; zweiwertig.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich teils in freiem Zustande, namentlich in Sicilien, teils an Metalle gebunden, welche Mineralien Glanze, Blenden, Kiese heifsen, wie Bleiglanz PbS, Kupferkies $FeCuS^2$, Zinkblende ZnS, Grauspiefsglanzerz Sb^2S^3 etc. Er findet sich auch mit Sauerstoff und Metallen verbunden in Form schwefelsaurer Salze, wie schwefelsaures Calcium (Gips) $CaSO^4 2H^2O$, Schwerspath $BaSO^4$, Bittersalz $MgSO^4, 7H^2O$ etc. Auch in vielen organischen Stoffen ist Schwefel enthalten.

I. Roher Schwefel.

Gewinnung. 1) Der Schwefel wird entweder durch Destillation oder durch Ausschmelzen aus dem schwefelhaltigen Gestein gewonnen und durch Sublimation gereinigt. Werden die Dämpfe bei niedriger Temperatur abgekühlt, so erhält man ein gelbes Pulver (Schwefelblumen, Flores sulfuris); erhöht sich die Temperatur bis zum Schmelzen des Schwefels und wird die geschmolzene Masse in Formen ausgegossen, so erhält man den Stangenschwefel.

2) Durch Destillation von Schwefelkies, wobei ein Teil Schwefel entweicht, und eine schwefelärmere Verbindung zurückbleibt.

$2FeS^2$	=	$2FeS$	+	S^2
Schwefelkies		Einfach Schwefeleisen (Eisenmonosulfid)		Schwefel

3) Aus den Rückständen bei der Sodafabrikation, welche vorzüglich Schwefelcalcium enthalten. Läfst man diese längere Zeit an der Luft liegen, so verwandeln sie sich teilweise in unterschwefligsaures Calcium. Wird die Masse mit Wasser ausgezogen und mit Chlorwasserstoff übersättigt, so löst sich Chlorcalcium und Schwefel wird abgeschieden.

$2CaS$	+	CaS^2O^3	+	$6HCl$	=
Schwefelcalcium		Unterschwefligsaures Calcium (Calciumthiosulfat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	
$3CaCl^2$	+	$2S^2$	+	$3H^2O$	
Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Schwefel		Wasser	

4) Leitet man rohes Leuchtgas zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs über Eisenoxyd, so bildet sich Eisensulfür (a), läfst man dieses befeuchtet an der Luft liegen, so oxydiert es sich zu Eisenhydroxyd unter Abscheidung von Schwefel (b).

a. $2Fe^2O^3 + 6H^2S = 4FeS + S^2 + 6H^2O$
Eisenoxyd, Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid), Eisensulfür, Schwefel, Wasser

b. $4FeS + 3O^2 + 2H^2O = 2Fe^2O^2(OH)^2 + 2S^2$
Eisensulfür, Sauerstoff, Wasser, Eisenhydroxyd, Schwefel

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Sulfur sublimatum.**

Beim Erhitzen darf höchstens 1 Prozent Rückstand (erdige Beimengungen) bleiben.

II. Gereinigter Schwefel.

Darstellung. Um die Schwefelblumen von anhängender Schwefelsäure und Schwefelarsen zu reinigen, werden dieselben mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit digeriert und dann gut ausgewaschen; bei Gegenwart von Schwefelsäure bildet sich schwefelsaures Ammonium (a); Schwefelarsen wird als arsenigsaures Ammonium und sulfarsenigsaures Ammonium gelöst (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Ammoniaks Nr. 8 a.*

b. $As^2S^3 + 6NH^3 + 3H^2O = (NH^4)^3AsO^3 + (NH^4)^3AsS^3$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid), Ammoniak, Wasser, Arsenigsaures Ammonium (Ammoniumarsenit), Sulfarsenigsaures Ammonium (Ammoniumsulfarsenit)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Sulfur depuratum.**

1) Gelbes, trockenes Pulver, ohne Geruch und Geschmack; beim Erhitzen verbrennt es bis auf einen geringen Rückstand zu Schwefligsäureanhydrid.

$S^2 + 2O^2 = 2SO^2$
Schwefel, Sauerstoff, Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

2) In Natronlauge löst er sich beim Erwärmen auf, indem Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natrium entsteht.

$2S^2 + 6Na(OH) = 2Na^2S + Na^2S^2O^3 + 3H^2O$
Schwefel, Natriumhydroxyd, Schwefelnatrium (Natriumsulfid), Unterschwefligs. Natrium (Natriumthiosulfat), Wasser

3) Mit Wasser befeuchteter gereinigter Schwefel darf blaues Lakmuspapier nicht röten, was Schwefelsäure anzeigen würde.

4) Mit der 20fachen Menge Ammoniak digeriert gebe er ein Filtrat, das nach dem Ansäuren mit Salzsäure nicht gelb gefärbt wird. Ist Schwefelarsen zugegen, so löst sich dasselbe in Ammoniak als arsenigsaures und sulfarsenigsaures

Ammonium (a); aus dieser Lösung fällt Chlorwasserstoffsäure gelbes Schwefelarsen (b).

a. *Formel siehe oben bei Darstellung von gereinigtem Schwefel b.*

b. $(NH^4)^3 AsO^3$ (Arsenigsaures Ammonium (Ammoniumarsenit)) + $(NH^4)^3 AsS^3$ (Sulfarsenigsaures Ammonium (Ammoniumsulfarsenit)) + $6HCl$ (Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)) = $As^2 S^3$ (Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)) + $6NH^4Cl$ (Chlorammonium (Ammoniumchlorid)) + $3H^2O$ (Wasser)

5) Enthält der Schwefel arsenige Säure, so löst sich derselbe beim Digerieren mit Ammoniak als arsenigsaures Ammonium (a), und wird nach Ansäuren mit Salzsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser aus dieser Lösung als Schwefelarsen gefällt (b).

a. $As^2 O^3$ (Arsenige Säure) + $6NH^3$ (Ammoniak) + $3H^2O$ (Wasser) = $2(NH^4)^3 AsO^3$ (Arsenigsaures Ammonium (Ammoniumarsenit))

b. $2(NH^4)^3 AsO^3$ (Arsenigsaures Ammonium (Ammoniumarsenit)) + $3H^2S$ (Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)) + $6HCl$ (Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)) = $As^2 S^3$ (Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)) + $6NH^4Cl$ (Chlorammonium (Ammoniumchlorid)) + $3H^2O$ (Wasser)

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Sulfur sublimatum.**

Das citrongelbe, feine, sehr trockene Pulver soll mit Ammoniakflüssigkeit geschüttelt ein farbloses Filtrat geben, das nach dem Verdunsten keinen Rückstand hinterläfst. Ist Schwefelsäure, Schwefelarsen oder arsenige Säure vorhanden, so löst sich schwefelsaures, arsenigsaures oder sulfarsenigsaures Ammonium, die beim Verdunsten zurückbleiben.

III. Präzipitierter Schwefel.

Darstellung. Aetzkalk (Calciumhydroxyd) wird mit Wasser und überschüssigem Schwefel längere Zeit gekocht, wobei sich Fünffach Schwefelcalcium und unterschwefligsaures Calcium bildet (a). Bei anhaltendem Kochen zerlegt sich das unterschwefligsaure Calcium teilweise in schwefligsaures Calcium und Schwefel (b) und ersteres wird durch Sauerstoffaufnahme teilweise in schwefelsaures Calcium übergeführt (c). Wird nun zu dieser gelben Lösung Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, bis gerade die alkalische Reaktion verschwunden, so wird nur das Fünffach Schwefelcalcium zerlegt, indem sich Chlorcalcium bildet, Schwefel ausgeschieden wird und Schwefelwasserstoffgas entweicht (d).

a. $3Ca(OH)^2$ (Calciumhydroxyd (3 . 74)) + $6S^2$ (Schwefel (6 . 64)) = $2CaS^5$ (Fünffach Schwefelcalcium) + CaS^2O^3 (Unterschwefligs. Calcium (Calciumthiosulfat)) + $3H^2O$ (Wasser)

b. $2 CaS^2O^3 = 2 CaSO^3 + S^2$

Unterschwefligsaures Calcium (Calciumthiosulfat) — Schwefligsaures Calcium (Calciumsulfit) — Schwefel

c. $2 CaSO^3 + O^2 = 2 CaSO^4$

Schwefligsaures Calcium (Calciumsulfit) — Sauerstoff — Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)

d. $2 CaS^5 + 4 HCl = 2 CaCl^2 + 4 S^2 + 2 H^2S$

Fünffach Schwefelcalcium (2 . 200) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (4 . 36,5) — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Schwefel (4 . 64) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Würde man mehr Chlorwasserstoffsäure zusetzen, als zur Zersetzung des Fünffach Schwefelcalcium nötig, so würde auch das unterschwefligsaure Calcium in der Weise zerlegt, dafs sich Schwefel ausscheidet und Schwefligsäureanhydrid frei wird (a), welch' letzteres sich mit dem Schwefelwasserstoff umsetzt in Wasser und Schwefel (b). Da sich letzterer Schwefel nicht so fein ausscheidet als der aus dem Fünffach Schwefelcalcium, so vermeidet man diese Ausscheidung.

a. $2 CaS^2O^3 + 4 HCl =$

Unterschwefligsaures Calcium (Calciumthiosulfat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$2 CaCl^2 + 2 SO^2 + 2 H^2O + S^2$

Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser — Schwefel

b. $2 SO^2 + 4 H^2S = 4 H^2O + 3 S^2$

Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Wasser — Schwefel

War der Schwefel arsenhaltig, so bildet sich beim Kochen desselben mit Aetzkalk sulfarsensaures Calcium, das in Lösung geht (a); wird die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, so wird Schwefelarsen abgeschieden (b) und mischt sich dem präzipitierten Schwefel bei.

a. $9 Ca(OH)^2 + 8 S^2 + 2 As^2S^3 =$

Calciumhydroxyd — Schwefel — Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)

$2 Ca^3(AsS^4)^2 + 3 CaS^2O^3 + 9 H^2O$

Sulfarsensaures Calcium (Calciumsulfarsenat) — Unterschwefligsaures Calcium (Calciumthiosulfat) — Wasser

b. $Ca^3(AsS^4)^2 + 6 HCl =$

Sulfarsensaures Calcium (Calciumsulfarsenat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$As^2S^3 + S^2 + 3 CaCl^2 + 3 H^2S$

Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Schwefel — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Sulfur praecipitatum.**

1) Feines, gelblichweifses, nicht krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft ohne Rückstand zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt.

Formel siehe bei Prüfung von Sulfur depuratum Nr. 1.

2) Das mit Wasser befeuchtete Präparat darf blaues Lakmuspapier nicht röten; es würde dieses freie Säure anzeigen.

3) Mit Ammoniak digeriert gebe es ein Filtrat, das durch Ansäuren mit Salzsäure, auch nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, nicht gelb gefärbt wird.

Ist Schwefelarsen zugegen, so löst sich dieses in Ammoniak unter Bildung von arsenigsaurem und sulfarsenigsaurem Ammonium (a); wird das Filtrat angesäuert, so scheidet sich Schwefelarsen ab (b).

Enthält das Präparat Arsenigsäureanhydrid, so löst sich dieses in Ammoniak als arsenigsaures Ammonium (c); nach Ansäuren des Filtrats mit Salzsäure scheidet Schwefelwasserstoffwasser gelbes Schwefelarsen ab (d).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Sulfur depuratum b.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Sulfur depurat. Nr. 4 b.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 5 a.*

d. *Formel siehe ebenda Nr. 5 b.*

Oesterr. Pharmac. Sulfur praecipitatum.

Darstellung. 200 gr frisch gebranntes Calciumoxyd werden mit 1200 gr Wasser in einen Brei verwandelt, und mit 500 gr Schwefelblumen und 5000 gr Wasser unter beständigem Umrühren 1 Stunde lang gekocht. Nach Abgiefsen der Flüssigkeit werde der Rückstand nochmals mit 3000 gr Wasser 1/2 Stunde lang gekocht. Die geklärte Flüssigkeit werde mit ungefähr 700 gr konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, welche zuvor mit der 3fachen Menge Wasser verdünnt wurde, versetzt, mit der Vorsicht, dafs die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagiere. Der entstandene Niederschlag werde so lange ausgewaschen, bis das Filtrat weder durch salpetersaures Silber, noch durch oxalsaures Ammonium getrübt werde, also frei von Salzsäure (a) und Chlorcalcium (b) ist, worauf man ihn an einem warmen Orte trocknet. (Chemischer Vorgang wie oben bei Darstellung von präzipitiertem Schwefel.)

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum nitricum Nr. 4 Seite 60.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ammonii caustici Nr. 4 b Seite 71.*

Prüfung. Das formlose, weifse Pulver reagiere nicht auf Lakmus, sei also frei von Säuren, und verbrenne erhitzt vollständig zu Schwefligsäureanhydrid.

Formel siehe bei Prüfung von Sulfur depuratum Nr. 1.

Eigenschaften und Erkennung des Schwefels. 1) Der Schwefel krystallisiert in rhombischen Oktaedern und in monoklinen Prismen, ist daher dimorph. Durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Schwefels wird amorpher Schwefel erhalten. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. An der Luft erhitzt verbrennt er zu Schwefligsäureanhydrid.

Formel siehe bei Prüfung von Sulfur depuratum Nr. 1.

2) Der Schwefel verbindet sich fast mit allen Elementen, oft in mehreren Verhältnissen. Man unterscheidet Einfach-Schwefelverbindungen, welche nur 1 Atom Schwefel, und Mehrfach-Schwefelverbindungen (Polysulfide), welche mehr als 1 Atom Schwefel besitzen.

Werden erstere mit einer Säure versetzt, so entsteht ein entsprechendes Salz der Säure und Schwefelwasserstoff entweicht (a), die Polysulfide aber scheiden in diesem Falle noch Schwefel ab (b).

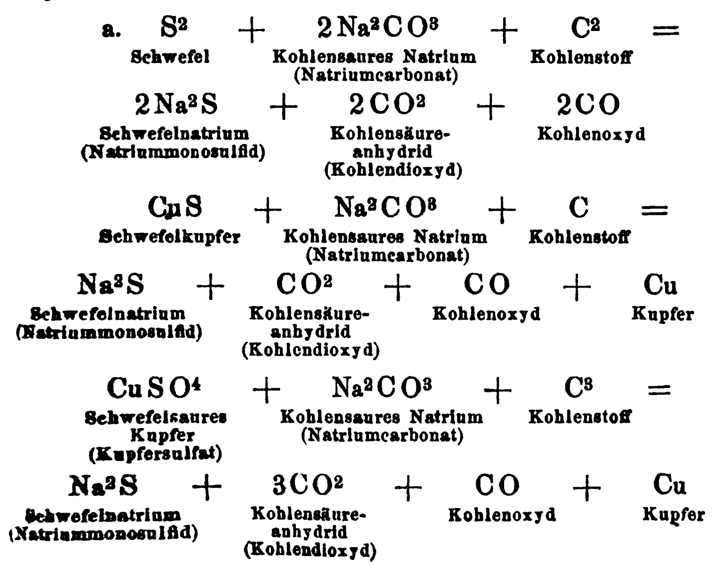
a.	K^2S	$+$	H^2SO^4	$=$	K^2SO^4	$+$	H^2S	
	Einfach Schwefelkalium (Kaliummonosulfid)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	

b.	K^2S^5	$+$	H^2SO^4	$=$	K^2SO^4	$+$	H^2S	$+$	$2S^2$	
	Fünffach Schwefelkalium (Kaliumpentasulfid)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefel	

3) Werden die Einfach-Schwefelverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit Wasser zusammengebracht, so entstehen Sulfhydrate; man kann diese betrachten als Hydroxyde, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

K^2S	$+$	H^2O	$=$	KHS	$+$	KOH
Einfach Schwefelkalium (Kaliummonosulfid)		Wasser		Kaliumhydrosulfid		Kaliumhydroxyd

4) Wird freier Schwefel, ein Schwefelmetall oder eine schwefelsaure Verbindung mit wasserfreiem kohlensaurem Natrium und Kohle gemengt, und in der inneren Lötrohrflamme erhitzt, so entsteht Einfach-Schwefelnatrium unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid und das Metall wird abgeschieden (a). Bringt man die geschmolzene Masse auf blankes Silber und befeuchtet sie mit Wasser, so entsteht ein schwarzer Fleck, indem sich Schwefelsilber und Natriumhydroxyd bildet, und Wasserstoff wird frei (b).



a.	S^2	$+$	$2Na^2CO^3$	$+$	C^2	$=$
	Schwefel		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlenstoff	

$2Na^2S$	$+$	$2CO^2$	$+$	$2CO$
Schwefelnatrium (Natriummonosulfid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlenoxyd

CuS	$+$	Na^2CO^3	$+$	C	$=$
Schwefelkupfer		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlenstoff	

Na^2S	$+$	CO^2	$+$	CO	$+$	Cu
Schwefelnatrium (Natriummonosulfid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlenoxyd		Kupfer

$CuSO^4$	$+$	Na^2CO^3	$+$	C^3	$=$
Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlenstoff	

Na^2S	$+$	$3CO^2$	$+$	CO	$+$	Cu
Schwefelnatrium (Natriummonosulfid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlenoxyd		Kupfer

b. $Na^2S + Ag^2 + 2H^2O = Ag^2S + 2NaOH + H^2$
Schwefelnatrium (Natriummonosulfid) — Silber — Wasser — Schwefelsilber (Silbersulfid) — Natriumhydroxyd — Wasserstoff

5) Um Schwefel in Verbindungen quantitativ zu bestimmen, wird die feingepulverte Substanz mit der 3fachen Menge wasserfreiem kohlensaurem Natrium und der 4fachen Menge salpetersaurem Natrium gemengt und geschmolzen. Es entsteht schwefelsaures Natrium und salpetrigsaures Kalium (a). Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum als schwefelsaures Baryum gefällt (b). Letzteres wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen und aus dem Gewichte desselben der Schwefel berechnet (c).

a. $S^2 + 2Na^2CO^3 + 6KNO^3 =$
Schwefel — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

$2Na^2SO^4 + 2CO^2 + 6KNO^2$
Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)

b. $Na^2SO^4 + BaCl^2 = BaSO^4 + 2NaCl$
Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Schwefels. Baryum (Baryumsulfat) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

c. $BaSO^4 : S =$ die gefundene Menge $BaSO^4 : x$
Schwefels. Baryum 233 — Schwefel 32

Wasserstoffverbindungen des Schwefels.

Schwefelwasserstoff H^2S
Doppeltschwefelwasserstoff H^2S^2.

Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid).

$H^2S = H'—S''—H'$.
Molekulargewicht = 34.

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in den Schwefelwässern gelöst, und bildet sich bei der Fäulnis schwefelhaltiger organischer Stoffe.

Darstellung. 1) Läfst man verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure auf Schwefeleisen einwirken, so entsteht schwefelsaures Eisenoxydul (a) oder Eisenchlorür (b) und Schwefelwasserstoff entweicht.

a. $FeS + H^2SO^4 = FeSO^4 + H^2S$
Schwefeleisen (Eisensulfür) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. $FeS + 2HCl = FeCl^2 + H^2S$
Schwefeleisen (Eisensulfür) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

2) Behandelt man Schwefelantimon mit Salzsäure, so entsteht Antimonchlorür und Schwefelwasserstoff entweicht.

$Sb^{2}S^{3}$	+	$6HCl$	=	$2SbCl^{3}$	+	$3H^{2}S$
Schwefelantimon (Antimontrisulfid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Antimonchlorür		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Eigenschaften. 1) Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, coërcibles Gas, vom Geruch nach faulen Eiern. Angezündet verbrennt es zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser.

$2H^{2}S$	+	$3O^{2}$	=	$2SO^{2}$	+	$2H^{2}O$
Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Sauerstoff		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Wasser

2) In Wasser ist das Gas leicht löslich. Das Schwefelwasserstoffwasser zersetzt sich in Berührung mit Luft, indem sich Schwefel abscheidet.

$2H^{2}S$	+	O^{2}	=	$2H^{2}O$	+	S^{2}
Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Sauerstoff		Wasser		Schwefel

3) Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt das Gas, indem sich Schwefligsäureanhydrid und Wasser bildet unter Abscheidung von Schwefel.

$2H^{2}S$	+	$2H^{2}SO^{4}$	=	$2SO^{2}$	+	$4H^{2}O$	+	S^{2}
Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelsäure		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Wasser		Schwefel

4) Kommt das Gas mit Salpetersäure zusammen, so wird der Wasserstoff zu Wasser oxydiert und Schwefel abgeschieden unter Bildung von Stickstoffoxyd.

$6H^{2}S$	+	$4HNO^{3}$	=	$8H^{2}O$	+	$3S^{2}$	+	$4NO$
Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Salpetersäure		Wasser		Schwefel		Stickstoffoxyd

5) Chlor, Brom, Jod zerlegen den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff.

$2H^{2}S$	+	$2Cl^{2}$	=	$4HCl$	+	S^{2}
Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Chlor		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Schwefel

6) Schwefligsäureanhydrid zerlegt den Schwefelwasserstoff, indem Schwefel abgeschieden und Wasser gebildet wird.

$4H^{2}S$	+	$2SO^{2}$	=	$4H^{2}O$	+	$3S^{2}$
Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Wasser		Schwefel

7) Manche Metalle, wie Silber, Kupfer, Quecksilber zersetzen das Gas schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich ein Schwefel-

metall bildet, und Wasserstoff frei wird. Die meisten Metalle bewirken dieselbe Zersetzung, wenn sie in einem Strom von Schwefelwasserstoff erhitzt werden.

Ag^2	+	H^2S	=	Ag^2S	+	H^2
Silber		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelsilber (Silbersulfid)		Wasserstoff

8) Das Schwefelwasserstoffgas ist ein kräftiges Reduktionsmittel; so macht es aus Jodsäure Jod frei (a), verwandelt die Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze (b) unter Abscheidung von Schwefel.

a.	$4HJO^3$	+	$10H^2S$	=	$12H^2O$	+	$2J^2$	+	$5S^2$
	Jodsäure		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Wasser		Jod		Schwefel
b.	$2Fe^2(SO^4)^3$	+	$2H^2S$	=	$4FeSO^4$	+	$2H^2SO^4$	+	S^2
	Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Schwefelsäure		Schwefel

9) Schwefelwasserstoff dient zur Scheidung der Metalle aus ihren Lösungen. Die Metalle zerfallen nämlich nach ihrem Verhalten zu Schwefelwasserstoff in 3 Reihen, und zwar

α. in solche, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden. Es sind dieses Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber, Quecksilber, Zinn, Antimon, Gold, Arsen und Platin;

$CuSO^4$	+	H^2S	=	CuS	+	H^2SO^4
Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelkupfer (Kupfersulfid)		Schwefelsäure

β. in solche, welche aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff, oder aus neutraler Lösung durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden. Es sind dieses Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink (a). Aus Chromoxydsalzen, sowie Aluminiumoxydsalzen fällt Schwefelammonium Chromhydroxyd (b) und Aluminiumhydroxyd (c);

a.	$Zn(ONH^4)^2$	+	$3H^2S$	=	ZnS	+	$2NH^4HS$	+	$2H^2O$
	Zinkoxyd-ammonium		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefel-zink (Zinksulfid)		Ammonium-hydrosulfid		Wasser
	$ZnSO^4$	+	$2NH^4HS$	=	ZnS	+	$(NH^4)^2SO^4$	+	H^2S
	Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Ammonium-hydrosulfid (Schwefelammonium)		Schwefelzink (Zinksulfid)		Schwefelsaures Ammonium (Ammonium-sulfat)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)

b.	$Cr^2(SO^4)^3$	+	$6NH^4HS$	+	$6H^2O$	=
	Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat)		Ammonium-hydrosulfid (Schwefelammonium)		Wasser	

$$Cr^2(OH)^6 + 3(NH^4)^2SO^4 + 6H^2S$$

Chromhydroxyd — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

c. $$Al^2Cl^6 + 6NH^4HS + 6H^2O =$$

Aluminiumchlorid — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium) — Wasser

$$Al^2(OH)^6 + 6NH^4Cl + 6H^2S$$

Aluminiumhydroxyd — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

γ. in solche, welche durch Schwefelwasserstoff gar nicht gefällt werden, wie die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden.

Erkennung und Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. 1) Bringt man in einen Raum, in welchem sich Schwefelwasserstoffgas befindet, ein mit essigsaurer Bleilösung befeuchtetes Papier, so wird dieses geschwärzt, indem sich Schwefelblei bildet.

$$(C^2H^3O^2)^2Pb + H^2S = PbS + 2C^2H^4O^2$$

Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Essigsäure

2) Bringt man zu einer schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit eine abgemessene Menge einer Jodlösung von bestimmtem Gehalt, so wird ein Teil des Jods durch den Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff verwandelt (a); ein anderer Teil Jod bleibt unverbunden und wird durch unterschwefligsaures Natrium titriert, wobei sich Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium bildet (b). Man erfährt auf diese Weise, wie viel Jod in Jodwasserstoff umgewandelt, sowie die Menge Schwefelwasserstoff, welche hierzu nötig war.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Trinkwasser Nr. 9 a Seite 53.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 9 b.*

Doppeltschwefelwasserstoff (Wasserstoffsupersulfid).

$$H^2S^2 = H'-S''-S''-H'.$$

Darstellung. Wird eine Auflösung von Mehrfach-Schwefelkalium in konzentrierte Chlorwasserstoffsäure eingetragen, so scheidet sich eine gelbe, ölige Flüssigkeit von Wasserstoffsupersulfid aus.

$$2K^2S^5 + 4HCl = 4KCl + 3S^2 + 2H^2S^2$$

Fünffach Schwefelkalium (Kaliumpentasulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Schwefel — Wasserstoffsupersulfid

Eigenschaft. Der Doppeltschwefelwasserstoff zerlegt sich freiwillig in Schwefelwasserstoff und Schwefel.

$$2H^2S^2 = 2H^2S + S^2$$

Wasserstoffsupersulfid — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefel

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Schwefligsäureanhydrid	SO^2
Schweflige Säure	$H^2SO^3 = SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Schwefelsäureanhydrid	$SO^3 = OSO^2$
Schwefelsäure	$H^2SO^4 = SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Monothionige Säure	$H^2SO^2 = S\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Unterschwefligesäure (Dithionige Säure)	$H^2S^2O^3 = SO^2\begin{cases}SH\\OH\end{cases}$
Unterschwefelsäure (Dithionsäure)	$H^2S^2O^6 = S^2O^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Trithionsäure	$H^2S^3O^6 = S^3O^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Tetrathionsäure	$H^2S^4O^6 = S^4O^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Pentathionsäure	$H^2S^5O^6 = S^5O^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Ueberschwefelsäureanhydrid	S^2O^7
Pyroschwefelsäure	$H^2S^2O^7 = O\begin{cases}SO^2OH\\SO^2OH\end{cases}$

Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd).

$$SO^2 = S''\Big\langle \begin{matrix}O''\\ | \\ O''\end{matrix}$$

Molekulargewicht = 64.

Bildung und Darstellung. 1) Beim Verbrennen von Schwefel entsteht Schwefligsäureanhydrid (a); auch beim Rösten von natürlich vorkommendem Schwefelkies FeS^2 oder Kupferkies $FeCuS^2$ (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Sulfur depuratum Nr. 1.*

b.	FeS^2	+	O^2	=	FeS	+	SO^2
	Schwefelkies		Sauerstoff		Schwefeleisen (Eisensulfür)		Schwefligsäureanhydrid) (Schwefeldioxyd)

2) Wird konzentrierte Schwefelsäure mit gewissen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber, Silber (a) oder mit Kohle (b) oder mit Schwefel (c) erhitzt, so entwickelt sich Schwefligsäureanhydrid.

a.	Cu	+	$2H^2SO^4$	=	$CuSO^4$	+	$2H^2O$	+	SO^2
	Kupfer		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)		Wasser		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

b. C	$+$	$2H^2SO^4$	$=$	CO^2	$+$	$2SO^2$	$+$	$2H^2O$
Kohlenstoff		Schwefelsäure		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Wasser

c. S^2	$+$	$4H^2SO^4$	$=$	$6SO^2$	$+$	$4H^2O$
Schwefel		Schwefelsäure		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Wasser

3) Wird Braunstein (Mangansuperoxyd) mit Schwefel gemengt und erhitzt, so entwickelt sich Schwefligsäureanhydrid und Schwefelmangan bleibt zurück (a); ganz analog verhält sich ein Gemenge von Kupferoxyd und Schwefel (b).

a. MnO^2	$+$	S^2	$=$	MnS	$+$	SO^2
Mangansuperoxyd		Schwefel		Schwefelmangan (Mangansulfid)		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

b. $2CuO$	$+$	S^2	$=$	Cu^2S	$+$	SO^2
Kupferoxyd		Schwefel		Kupfersulfür		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

4) Wird entwässertes schwefelsaures Eisenoxydul geglüht, so entweicht Schwefelsäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid und Eisenoxyd bleibt zurück.

$2FeSO^4$	$=$	Fe^2O^3	$+$	SO^3	$+$	SO^2
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Eisenoxyd		Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd)		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

5) Wird schwefelsaures Calcium mit Schwefel geglüht, so bildet sich Schwefelcalcium und Schwefligsäureanhydrid.

$CaSO^4$	$+$	S^2	$=$	CaS	$=$	$2SO^2$
Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)		Schwefel		Schwefelcalcium (Calciumsulfid)		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

Eigenschaften. 1) Das Schwefligsäureanhydrid stellt ein farbloses, stechend riechendes, coërcibles Gas dar, das auf organische Farbstoffe bei Gegenwart von Wasser bleichend wirkt, indem es sich mit dem Sauerstoff des Wasser zu Schwefelsäure verbindet, und der Wasserstoff mit dem Farbstoff eine farblose Verbindung eingeht.

SO^2	$+$	$2H^2O$	$=$	H^2SO^4	$+$	H^2
Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Wasser		Schwefelsäure		Wasserstoff

2) Durch Chlor, Brom, Jod wird es bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure übergeführt unter Bildung der entsprechenden Wasserstoffverbindung des Haloids; es wird deshalb auch zum Entchloren von Stoffen angewendet, welche mit Chlor gebleicht wurden.

$$Cl^2 + SO^2 + 2H^2O = H^2SO^4 + 2HCl$$

Chlor — Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser — Schwefelsäure — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

3) Das Schwefligsäureanhydrid ist ein kräftiges Reduktionsmittel; so wird Bleihyperoxyd dadurch in schwefelsaures Blei (a), Chromsäure zu Chromoxyd (b) etc. reduziert.

a. $$PbO^2 + SO^2 = PbSO^4$$

Bleihyperoxyd — Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd) — Schwefelsaures Blei (Bleisulfat)

b. $$2CrO^3 + 3SO^2 + 3H^2O = Cr^2O^3 + 3H^2SO^4$$

Chromsäure — Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser — Chromoxyd — Schwefelsäure

4) Schwefligsäureanhydrid und Schwefelwasserstoff zersetzen sich in Wasser und Schwefel (a), durch Wasserstoff in statu nascenti wird es in Schwefelwasserstoff und Wasser übergeführt (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs Nr. 6.*

b. $$SO^2 + 3H^2 = H^2S + 2H^2O$$

Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasserstoff — Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Wasser

Schweflige Säure.

$$H^2SO^3 = H' - O'' - S'' - O'' - O'' - H' = SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Die schweflige Säure ist nur in wässeriger Lösung und in Salzen bekannt. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, Sulfite genannt, nämlich neutrale und saure; in ersteren sind beide Wasserstoffatome durch Metall vertreten, in letzteren nur 1 Atom Wasserstoff.

$$SO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} \qquad SO\begin{cases}OK\\OH\end{cases}$$

Neutrales schwefligsaures Kalium (Kaliumsulfit) — Saures schwefligsaures Kalium (Kaliumhydrosulfit)

Eigenschaften. 1) Bringt man die schwefligsauren Salze mit einer stärkeren Säure zusammen, so entwickelt sich Schwefligsäureanhydrid.

$$K^2SO^3 + 2HCl = 2KCl + SO^2 + H^2O$$

Schwefligsaures Kalium (Kaliumsulfit) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser

2) Chlorbaryum erzeugt in den Lösungen der schwefligsauren Salze einen Niederschlag von schwefligsaurem Baryum (a), der sich in Salzsäure löst, indem Schwefligsäureanhydrid frei wird und Chlorbaryum gelöst wird (b).

a. $K^2SO^3 + BaCl^2 = BaSO^3 + 2KCl$

Schwefligsaures Kalium (Kaliumsulfit) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Schwefligsaures Baryum (Baryumsulfit) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

b. $BaSO^3 + 2HCl = SO^2 + H^2O + BaCl^2$

Schwefligsaures Baryum (Baryumsulfit) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser — Chlorbaryum (Baryumchlorid)

3) Wird die Lösung eines schwefligsauren Salzes mit Salpetersäure erhitzt, so entsteht ein schwefelsaures Salz unter Bildung von Stickstoffoxyd (a), das durch die schweflige Säure zu Stickstoffoxydul reduziert wird (b).

a. $3K^2SO^3 + 2HNO^3 = 3K^2SO^4 + 2NO + H^2O$

Schwefligsaures Kalium (Kaliumsulfit) — Salpetersäure — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Stickstoffoxyd — Wasser

b. $2NO + H^2SO^3 = H^2SO^4 + N^2O$

Stickstoffoxyd — Schweflige Säure — Schwefelsäure — Stickstoffoxydul

Erkennung und quantitative Bestimmung. 1) Bringt man ein schwefligsaures Salz zu Zink und verdünnter Schwefelsäure, so wird Schwefligsäureanhydrid frei, das durch den Wasserstoff im status nascens in Schwefelwasserstoff übergeführt wird (a). Letzterer wird durch ein mit essigsaurer Bleilösung getränktes Papier nachgewiesen, das sich durch Bildung von Schwefelblei (b) schwärzt.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Schwefligsäureanhydrids Nr. 4 b.*

b. *Formel siehe bei Erkennung des Schwefelwasserstoffs Nr. 1.*

2) Bringt man ein mit jodsaurem Kalium und Stärkekleister bestrichenes Papier mit Schwefligsäureanhydrid zusammen, so wird dieses blau, indem Jod frei wird unter Bildung von Schwefelsäure und saurem schwefelsaurem Kalium; das freie Jod bildet mit dem Stärkemehl blaue Jodstärke.

$2KJO^3 + 5SO^2 + 4H^2O = J^2 + 2KHSO^4 + 3H^2SO^4$

Jodsaures Kalium (Kaliumjodat) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser — Jod — Saures schwefels. Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Schwefelsäure

3) Maſsanalytisch bestimmt man das Schwefligsäureanhydrid, indem man zu der mit etwas Stärkelösung versetzten Lösung der schwefligen Säure so lange Jodlösung von bekanntem Gehalte zusetzt, bis die Flüssigkeit dauernd blau gefärbt wird. Das Jod verwandelt das Schwefligsäureanhydrid unter Wasserzersetzung in Schwefelsäure und wird selbst zu Jodwasserstoff. Ist alles Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure verwandelt, so entsteht blaue Jodstärke.

J^2	+	SO^2	+	$2H^2O$	=	$2HJ$	+	H^2SO^4
Jod (2 . 127)		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd) (64)		Wasser		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Schwefelsäure

Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd).

$$SO^3 = S''\langle\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\rangle O'' = OSO^2$$

Molekulargewicht = 80.

Bildung und Darstellung. 1) Wird Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm geleitet, so entsteht Schwefelsäureanhydrid.

$2SO^2$	+	O^2	=	$2SO^3$
Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)		Sauerstoff		Schwefelsäure-anhydrid (Schwefeltrioxyd)

2) Wird konzentrierte Schwefelsäure mit Phosphorsäureanhydrid destilliert, so entsteht Schwefelsäureanhydrid und Metaphosphorsäure.

H^2SO^4	+	P^2O^5	=	SO^3	+	$2HPO^3$
Schwefelsäure		Phosphorsäure-anhydrid (Phosphorpentoxyd)		Schwefelsäure-anhydrid (Schwefeltrioxyd)		Metaphosphorsäure

3) Wird rauchende Schwefelsäure, eine Lösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure (siehe unten) erhitzt, so entweicht Schwefelsäureanhydrid.

4) Wird entwässertes schwefelsaures Eisenoxydul stark erhitzt, so entweicht Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid, während Eisenoxyd zurückbleibt.

Formel siehe bei Darstellung von Schwefligsäureanhydrid Nr. 4.

5) Wird schwefelsaures Eisenoxydul geröstet, so verwandelt es sich unter Aufnahme von Sauerstoff in basisch schwefelsaures Eisenoxyd (a); wird letzteres in Retorten stark erhitzt, so entweicht Schwefelsäureanhydrid und Eisenoxyd bleibt zurück (b).

a.	$4FeSO^4$	+	O^2	=	$2Fe^2(SO^4)^2O$
	Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Sauerstoff		Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat)

b.	$2Fe^2(SO^4)^2O$	=	$4SO^3$	+	$2Fe^2O^3$
	Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat)		Schwefelsäure-anhydrid (Schwefeltrioxyd)		Eisenoxyd

Eigenschaften. 1) Das Schwefelsäureanhydrid stellt eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, die sich mit Wasser zu Schwefelsäure vereinigt.

$$SO^3 + H^2O = H^2SO^4$$

Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd) — Wasser — Schwefelsäure

2) Leitet man den Dampf von Schwefelsäureanhydrid durch eine rotglühende Röhre, so zerfällt es in Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff.

$$2SO^3 = 2SO^2 + O^2$$

Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Sauerstoff

Schwefelsäure (Dihydrosulfat, Monothionsäure).

$$H^2SO^4 = S''\begin{cases} O'' - O'' - H' \\ O'' - O'' - H' \end{cases} = SO^2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

A. Englische Schwefelsäure.

Darstellung. Schwefligsäureanhydrid, welches man durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelkies oder Kupferkies erhalten, leitet man in mit Bleiplatten ausgelegte Kammern zugleich mit Salpetersäuredampf, Wasser und Luft. Der dabei stattfindende chemische Prozeſs läſst sich auf verschiedene Weise erklären.

1) Kommen Schwefligsäureanhydrid und Salpetersäure zusammen, so wird ersteres oxydiert zu Schwefelsäure und es entsteht Stickstoffdioxyd (a). Dieses setzt sich mit Wasser um in Salpetersäure und Stickoxyd (b). Das Stickoxyd wird durch den Sauerstoff der Luft wieder in Stickstoffdioxyd verwandelt (c), und dieses durch Wasser wieder in Salpetersäure und Stickoxyd u. s. w. Die stets wieder gebildete Salpetersäure oxydiert eine neue Menge Schwefligsäureanhydrid und wird wieder zu Stickstoffdioxyd.

a. $$SO^2 + 2HNO^3 = H^2SO^4 + 2NO^2$$

Schwefligsäureanhydrid — Salpetersäure — Schwefelsäure — Stickstoffdioxyd

b. $$3NO^2 + H^2O = 2HNO^3 + NO$$

Stickstoffdioxyd — Wasser — Salpetersäure — Stickoxyd

c. $$2NO + O^2 = 2NO^2$$

Stickoxyd — Sauerstoff — Stickstoffdioxyd

2) Durch Oxydation des Schwefligsäureanhydrids zu Schwefelsäure wird die Salpetersäure zu Stickstoffdioxyd (a). Diese zerfällt mit Wasser in Salpetrigsäureanhydrid und Salpetersäure (b). Das Salpetrigsäureanhydrid oxydiert eine neue Menge Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäure und wird dadurch zu Stickoxyd (c); letz-

teres wird durch den Sauerstoff der Luft wieder in Salpetrigsäureanhydrid verwandelt (d), das wiederum zur Oxydation des Schwefligsäureanhydrids verwendet wird u. s. w.

a. *Formel siehe oben Nr. 1 a.*

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4NO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Salpetrigsäure-anhydrid}}{N^2O^3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3}$$

$$\text{c.}\quad \underset{\text{Salpetrigsäure-anhydrid}}{N^2O^3} + \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO}$$

$$\text{d.}\quad \underset{\text{Stickoxyd}}{4NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Salpetrigsäure-anhydrid}}{2N^2O^3}$$

3) Durch Oxydation des Schwefligsäureanhydrids wird die Salpetersäure zu Stickoxyd (a); dieses wird durch den Sauerstoff der Luft in Stickstoffdioxyd verwandelt (b), und letzteres durch Wasser in Stickoxyd und Salpetersäure (c). Die Salpetersäure oxydiert wiederum eine neue Menge Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäure, es entsteht wiederum Stickoxyd u. s. w.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} + \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{3SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H^2SO^4} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2}$$

$$\text{c.}\quad \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{3NO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{NO}$$

Fehlt es bei der Fabrikation der Schwefelsäure an Wasser, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, eine Nitrosulfonsäure von der Formel $HNSO^5 = SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix}\right.$ (a); diese setzt sich mit Wasser um in Salpetrigsäureanhydrid und Schwefelsäure (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)}}{4SO^2} + \underset{\text{Stickstoff-dioxyd}}{4NO^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Nitrosulfonsäure}}{4SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix}\right.}$$

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Stickstoffdioxyds Nr. 3 b Seite 65.*

Durch Rektifikation der englischen Schwefelsäure läfst sich **reine Schwefelsäure** gewinnen, doch müssen vorher etwa vorhandene Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und Arsen entfernt werden. Zur Entfernung des Arsens versetzt man die verdünnte Schwefelsäure mit unterschwefligsaurem Natrium, wodurch die Arsensäure in Arsenigsäureanhydrid übergeführt wird (a). Das Arsenigsäureanhydrid wird

durch das unterschwefligsaure Natrium als Schwefelarsen gefällt und schwefelsaures Natrium geht in Lösung (b). Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs werden durch Erhitzen der Schwefelsäure mit etwas schwefelsaurem Ammonium entfernt. Letzteres setzt sich nämlich mit Salpetersäure wie auch mit salpetriger Säure um in Stickstoff, Schwefelsäure und Wasser (c).

a. $2H^3AsO^4 + 2Na^2S^2O^3 = As^2O^3 + 2Na^2SO^4 + 3H^2O + S^2$

Arsensäure + Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) = Arsenigsäureanhydrid + Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) + Wasser + Schwefel

b. $As^2O^3 + 3Na^2S^2O^3 = 3Na^2SO^4 + As^2S^3$

Arsenigsäureanhydrid + Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) = Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) + Arsentrisulfid

c. $6HNO^3 + 5(NH^4)^2SO^4 = 8N^2 + 5H^2SO^4 + 18H^2O$

Salpetersäure + Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) = Stickstoff + Schwefelsäure + Wasser

$2HNO^2 + (NH^4)^2SO^4 = 2N^2 + H^2SO^4 + 4H^2O$

Salpetrige Säure + Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) = Stickstoff + Schwefelsäure + Wasser

Eigenschaften. 1) Die reine Schwefelsäure stellt eine farb- und geruchlose, wasserhelle, ölige Flüssigkeit dar; die rohe, englische Schwefelsäure ist meist etwas gelblich gefärbt. Sie zieht mit grofser Begierde Wasser an und zerstört die organischen Substanzen. Bei Rotglut zerfällt sie in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Sauerstoff.

$2H^2SO^4 = 2SO^2 + 2H^2O + O^2$

Schwefelsäure = Schwefligsäureanhydrid + Wasser + Sauerstoff

2) Die meisten Metalle lösen sich in Schwefelsäure zu schwefelsauren Salzen, und zwar wird Wasserstoff frei, sobald kalte, verdünnte Säure zur Lösung verwendet wird (a), während bei Anwendung heifser konzentrierter Schwefelsäure Schwefligsäureanhydrid frei wird (b).

a. $Zn + H^2SO^4 = ZnSO^4 + H^2$

Zink + Schwefelsäure = Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) + Wasserstoff

b. *Formel siehe bei Darstellung von Schwefligsäureanhydrid Nr. 2 a.*

3) Viele Salze werden durch die Schwefelsäure zerlegt, indem die Säure des Salzes abgeschieden wird und ein schwefelsaures Salz entsteht.

$NaCl + H^2SO^4 = NaHSO^4 + HCl$

Chlornatrium (Natriumchlorid) + Schwefelsäure = Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat) + Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

4) Wasserstoff in statu nascenti reduziert konzentrierte Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff und Wasser.

H^2SO^4	+	$4H^2$	=	H^2S	+	$4H^2O$
Schwefelsäure		Wasserstoff		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Wasser

5) Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale, in welchen beide Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind, und saure, in denen nur ein Wasserstoffatom der Säure vertreten ist. Erstere heifsen auch Sulfate, letztere Hydrosulfate.

$SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$SO^2\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$	$SO^2\begin{cases}OK\\OH\end{cases}$
Schwefelsäure	Neutrales schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)	Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)

6) Die Schwefelsäure sowohl wie deren Salze geben mit Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryum einen weifsen, in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a). Wird das Gewicht des ausgewaschenen, getrockneten und geglühten schwefelsauren Baryums bestimmt, so läfst sich daraus die entsprechende Menge Schwefelsäure berechnen (b). Die in Wasser unlöslichen schwefelsauren Verbindungen werden zuvor durch Kochen mit Natronlauge oder Schmelzen mit kohlensaurem Natrium in schwefelsaures Natrium übergeführt (c).

a.	K^2SO^4	+	$BaCl^2$	=	$BaSO^4$	+	$2KCl$
	Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

b. $BaSO^4$: H^2SO^4 = die gefundene Menge schwefelsauren Baryums : x

Schwefelsaures Baryum (233) — Schwefelsäure (98)

c.	$BaSO^4$	+	Na^2CO^3	=	$BaCO^3$	+	Na^2SO^4
	Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Deutsche Pharmac. **Prüfung von Acidum sulfuricum crudum.**

Klare, farblose bis bräunliche Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, in 100 Teilen mindestens 91 Teile Schwefelsäure enthaltend. Spez. Gew. nicht unter 1,830.

Prüfung von Acidum sulfuricum.

1) Farb- und geruchlose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, von 1,836 bis 1,840 spez. Gew., in 100 Teilen 94 bis 97 Teile Schwefelsäure enthaltend.

2) Mit Wasser verdünnt entstehe durch salpetersaures Baryum ein weifser, in Säuren unlöslicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

H^2SO^4	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$2HNO^3$
Schwefelsäure		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersäure

3) Mit dem 5fachen Volumen Weingeist vorsichtig verdünnt, darf die Säure auch nach längerer Zeit nicht getrübt werden, herrührend von schwefelsauren Salzen, namentlich schwefelsaurem Blei.

4) 10 ccm der mit dem 5fachen Volumen Wasser vermischten Säure dürfen mit 3 bis 4 Tropfen übermangansaurer Kaliumlösung versetzt letztere in der Kälte nicht sogleich entfärben, was der Fall ist, wenn schweflige oder salpetrige Säure zugegen, indem letztere dadurch oxydiert werden.

$K^2Mn^2O^8$	+	$5SO^2$	+	$2H^2O$	=
Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat)		Schwefligsäure-anhydrid		Wasser	

$2MnSO^4$	+	$2KHSO^4$	+	H^2SO^4
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)		Schwefelsäure

5) Mit dem 20fachen Volumen Wasser verdünnt, darf die Säure durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, was Metalle, wie Kupfer, Blei etc. anzeigen würde.

$CuSO^4$	+	H^2S	=	CuS	+	H^2SO^4
Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelkupfer (Kupfersulfid)		Schwefelsäure

6) Die verdünnte Säure (1 : 20) darf durch salpetersaures Silber keine Trübung von Chlorsilber, von Salzsäure herrührend, geben (a); nach Uebersättigen mit Ammoniak entstehe durch Schwefelammonium keine dunkle Färbung oder Trübung, was Metalle, wie Eisen, Blei etc. anzeigen würde (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. nitric. Nr. 4 Seite 60.*

b. $FeSO^4$	+	NH^4HS	+	NH^3	=	FeS	+	$(NH^4)^2SO^4$
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Ammonium-hydrosulfid (Schwefelammonium)		Ammoniak		Schwefeleisen (Eisensulfür)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

7) Wird die verdünnte Säure (1:20) mit dem gleichen Volumen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (1 : 3) überschichtet, so darf keine braune Zone entstehen. Ist Salpetersäure zugegen, so oxydiert diese einen Teil des schwefelsauren Eisenoxyduls zu schwefelsaurem Eisenoxyd und wird zu Stickoxyd, das von einem andern Teil des Eisensalzes mit brauner Farbe absorbiert wird.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 6 Seite 59.

8) Werden 2 ccm der Säure mit 10 ccm Wasser in einem Reagensglase verdünnt und hierauf nach Zusatz von Jodlösung bis zur Gelbfärbung einige Stückchen Zink zugefügt, so darf das sich entwickelnde Wasserstoffgas ein Papier, das mit konzentrierter salpetersaurer Silberlösung (1 : 2) befeuchtet ist, weder sogleich noch nach einer halben Stunde gelb färben; auch darf die Färbung von der Peripherie aus nicht in braun bis schwarz übergehen. Es würde dieses einen Gehalt von Arsen anzeigen.

Zink und verdünnte Schwefelsäure entwickeln Wasserstoffgas unter Bildung von schwefelsaurem Zink (a). Ist gleichzeitig arsenige Säure oder Arsensäure zugegen, so bildet sich auch Arsenwasserstoffgas (b). Wirkt dieses auf eine konzentrierte salpetersaure Silberlösung, so scheidet sich zuerst eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber und salpetersaurem Silber aus (c), die durch überschüssigen Arsenwasserstoff oder beim Befeuchten mit Wasser in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure zerfällt (d).

Der Zusatz von Jodlösung bezweckt die Umwandlung etwa vorhandener schwefliger Säure in Schwefelsäure (e). Würde die schweflige Säure nicht ent-

fernt, so würde sich mit dem Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff entwickeln (f), und dieser würde das salpetersaure Silber unter Bildung von schwarzem Schwefelsilber zersetzen (g).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Wasserstoff Nr. 4 Seite 46.*

b. As^2O^3	+	$6Zn$	+	$6H^2SO^4$	=	$2H^3As$	+	$6ZnSO^4$	+	$3H^2O$
Arsenigsäure-anhydrid		Zink		Schwefelsäure		Arsen-wasserstoff (Wasserstoff-arsenid)		Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Wasser

c. H^3As	+	$6AgNO^3$	=	$Ag^3As . 3AgNO^3$	+	$3HNO^3$
Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Doppelverbindung von Arsensilber mit salpetersaurem Silber		Salpetersäure

d. $Ag^3As . 3AgNO^3$	+	$3H^2O$	=	$3Ag^2$	+	H^3AsO^3	+	$3HNO^3$
Doppelverbindung von Arsensilber mit salpetersaurem Silber		Wasser		Silber		Arsenige Säure		Salpetersäure

e. SO^2	+	J^2	+	$2H^2O$	=	H^2SO^4	+	$2HJ$
Schwefligsäure-anhydrid		Jod		Wasser		Schwefelsäure		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

f. $2SO^2$	+	$6Zn$	+	$6H^2SO^4$	=	$6ZnSO^4$	+	$2H^2S$	+	$4H^2O$
Schwefligsäure-anhydrid		Zink		Schwefelsäure		Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Wasser

g. $2AgNO^3$	+	H^2S	=	Ag^2S	+	$2HNO^3$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelsilber (Silbersulfid)		Salpetersäure

Salzer wies nach, dafs der Zusatz von Jodlösung den Nachweis von Arsen unter Umständen verhindern kann. Die Jodlösung oxydiert nämlich die arsenige Säure zu Arsensäure unter Bildung von Jodwasserstoff (a), die Arsensäure aber wird durch Wasserstoff zu arseniger Säure reduziert (b), welche durch Jodlösung wiederum zu Arsensäure oxydiert wird. Erst, wenn alles Jod auf diese Weise in Jodwasserstoffsäure umgewandelt ist, wird die arsenige Säure durch Wasserstoff zu Arsenwasserstoff reduziert. Beckurts empfiehlt daher statt Jodlösung Bromwasser bis zur gelben Färbung und sodann Carbolsäurewasser bis zur Entfärbung zuzusetzen. Die schweflige Säure wird dadurch zu Schwefelsäure unter Bildung von Bromwasserstoff (c). Die Carbolsäure (Phenol) bildet mit dem überschüssigen Brom Tribromphenol und Bromwasserstoff (d).

a. H^3AsO^3	+	J^2	+	H^2O	=	H^3AsO^4	+	$2HJ$
Arsenige Säure		Jod		Wasser		Arsensäure		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

b. H^3AsO^4	+	H^2	=	H^3AsO^3	+	H^2O
Arsensäure		Wasserstoff		Arsenige Säure		Wasser

c. H^2SO^3	+	Br^2	+	H^2O	=	H^2SO^4	+	$2HBr$
Schweflige Säure		Brom		Wasser		Schwefelsäure		Brom-wasserstoff (Wasserstoffbromid)

d. $C^6H^5 . OH$	+	$3Br^2$	=	$C^6H^2Br^3 . OH$	+	$3HBr$
Phenol		Brom		Tribromphenol		Brom-wasserstoff (Wasserstoffbromid)

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Acidum sulfuricum anglicum.**

1) Spez. Gew.: 1,83.

2) Sie sei arsenfrei. Man weist das Arsen nach entweder im Marsh'schen

Apparate, oder durch Einwirkung des mittels Zink aus verdünnter Schwefelsäure freigemachten Wasserstoffs auf eine konzentrierte, salpetersaure Silberlösung.

Formel siehe bei Prüfung von Acid. sulfuric. (Deutsche Pharmac.) Nr. 8.

Prüfung von Acidum sulfuricum concentratum purum.

1) Sie sei farblos, vom spez. Gew. von 1,845, beim Erhitzen vollständig flüchtig.

2) Beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser entstehe keine Fällung; sie sei also frei von Metallen (Kupfer, Blei etc.).

Formel siehe bei Prüfung von Acid. sulfuric. (Deutsche Pharmac.) Nr. 5.

3) Ein in die Säure gebrachter Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul darf nicht rotbraun gefärbt werden, was salpetrige Säure oder Salpetersäure anzeigen würde; diese oxydieren einen Teil des Eisensalzes und werden zu Stickstoffoxyd, das von schwefelsaurem Eisenoxydul mit brauner Farbe absorbiert wird.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 6 Seite 59.

Prüfung von Acidum sulfuricum dilutum purum.

1) Spez. Gew.: 1,117.

2) 10 gr der Säure werden durch Lakmustinktur gerötet und so lange mit der acidimetrischen Lösung versetzt, bis die rote Farbe in blau übergegangen. Es sollen hierzu 34 gr der letzteren Lösung verbraucht werden.

1 gr der acidimetrischen Lösung enthält 40 mgr Natriumhydroxyd und entspricht 49 mgr Schwefelsäure; 34 gr der Lösung entsprechen daher 34 × 49 = 1,666 gr Schwefelsäure, welche in 10 gr der Säure enthalten sein sollen; 100 gr der letzteren enthalten demnach 16,66 gr Schwefelsäure.

$$2NaOH + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + 2H^2O$$

2NaOH	H²SO⁴	Na²SO⁴	2H²O
Natriumhydroxyd (2 . 40)	Schwefelsäure (98)	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	Wasser

---

B. Rauchende Schwefelsäure.

Darstellung. 1) Man erhitzt entwässertes schwefelsaures Eisenoxydul in thönernen Retorten, wobei Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid entweicht, welch' letzteres in Vorlagen aufgefangen wird, in welchen sich englische Schwefelsäure befindet. In der Retorte bleibt Eisenoxyd zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Schwefligsäureanhydrid Nr. 4.

2) Man röstet schwefelsaures Eisenoxydul, wodurch es in basisch schwefelsaures Eisenoxyd übergeführt wird (a); erhitzt man letzteres stark in Retorten, so entweicht Schwefelsäureanhydrid, und Eisenoxyd bleibt zurück (b); ersteres wird in Vorlagen aufgefangen, in welchen sich englische Schwefelsäure befindet.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Schwefelsäureanhydrid Nr. 5 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 5 b.*

Eigenschaften. Wird die rauchende Schwefelsäure abgekühlt, so scheiden sich grofse farblose Krystalle aus, welche die Formel

$$H^2S^2O^7 = \begin{matrix} SO^2\langle^{OH} \\ \quad > O \\ SO^2\langle_{OH} \end{matrix}$$

besitzen. Diese Verbindung heifst Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure. Sie entsteht entweder durch Austritt von 1 Molekül Wasser aus 2 Molekülen Schwefelsäure (a) oder durch Auflösen von 1 Molekül Schwefelsäureanhydrid in 1 Molekül Schwefelsäure (b).

a. $2H^2SO^4$ (Schwefelsäure) $-$ H^2O (Wasser) $=$ $H^2S^2O^7$ (Pyroschwefelsäure)

b. H^2SO^4 (Schwefelsäure) $+$ SO^3 (Schwefelsäureanhydrid) $=$ $H^2S^2O^7$ (Pyroschwefelsäure)

2) Beim Erwärmen zerfällt die Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid.

$H^2S^2O^7$ (Pyroschwefelsäure) $=$ H^2SO^4 (Schwefelsäure) $+$ SO^3 (Schwefelsäureanhydrid)

3) Mit Wasser zusammengebracht verwandelt sich die Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure.

$H^2S^2O^7$ (Pyroschwefelsäure) $+$ H^2O (Wasser) $=$ $2H^2SO^4$ (Schwefelsäure)

Ueberschwefelsäureanhydrid.

S^2O^7.

Bildung. Läfst man einen starken elektrischen Strom auf ein Gemenge von trockenem Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff einwirken, so entsteht eine zähe Flüssigkeit, die Ueberschwefelsäureanhydrid darstellt (a). Mit Wasser zusammengebracht, zerfällt sie in Schwefelsäure und Sauerstoff (b).

a. $4SO^2$ (Schwefligsäureanhydrid) $+$ $3O^2$ (Sauerstoff) $=$ $2S^2O^7$ (Ueberschwefelsäureanhydrid)

b. $2S^2O^7$ (Ueberschwefelsäureanhydrid) $+$ $4H^2O$ (Wasser) $=$ $4H^2SO^4$ (Schwefelsäure) $+$ O^2 (Sauerstoff)

Monothionige Säure.

$$H^2SO^2 = S''\begin{cases} O'' - H' \\ O'' - H' \end{cases}$$

Bildung. Wird Zink oder Eisen in wässeriger schwefliger Säure gelöst, so reduziert der freiwerdende Wasserstoff die schweflige Säure zur monothionigen Säure.

H^2SO^3 (Schweflige Säure) $+$ H^2 (Wasserstoff) $=$ H^2O (Wasser) $+$ H^2SO^2 (Monothionige Säure)

Eigenschaften. Die monothionige Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt und zerfällt leicht in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Schwefel.

$$\underset{\text{Monothionige Säure}}{4H^2SO^2} = \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{2SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} + \underset{\text{Schwefel}}{S^2}$$

Unterschweflige Säure (Dithionige Säure, Thioschwefelsäure).

$$H^2S^2O^3 = S''\begin{cases} O''-S''-H' \\ O''-O''-H' \end{cases} = SO^2\begin{cases} SH \\ OH \end{cases}$$

Sie ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in ihren Salzen. Das unterschwefligsaure Natrium ist der Ausgangspunkt für die übrigen unterschwefligsauren Salze, welche auch Thiosulfate heifsen.

Das unterschwefligsaure Natrium wird dargestellt:

1) Durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine Lösung von Einfach Schwefelnatrium. Es bildet sich schwefligsaures Natrium und Schwefelwasserstoff (a), der sich mit dem überschüssigen Schwefligsäureanhydrid in Wasser und Schwefel umsetzt (b). Letzterer scheidet sich zum gröfsten Teile aus, während ein Teil mit dem schwefligsauren Natrium unterschwefligsaures Natrium bildet (c).

a. $$\underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Einfach Schwefelnatrium (Natriummonosulfid)}}{Na^2S} = \underset{\text{Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)}}{Na^2SO^3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)}}{H^2S}$$

b. $$\underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{2SO^2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)}}{4H^2S} = \underset{\text{Schwefel}}{3S^2} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$$

c. $$\underset{\text{Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)}}{2Na^2SO^3} + \underset{\text{Schwefel}}{S^2} = \underset{\text{Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)}}{2Na^2S^2O^3}$$

2) Kocht man eine konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Natrium mit Schwefel, so bildet sich unterschwefligsaures Natrium.
Formel siehe oben Nr. 1 c.

3) Kocht man Schwefel mit einer Auflösung von Natriumhydroxyd, so enthält die Lösung Fünffach Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natrium (a). Leitet man in die erkaltete Lösung Schwefligsäureanhydrid, so entsteht aus dem Fünffach Schwefelnatrium unterschwefligsaures Natrium unter Abscheidung von Schwefel (b).

a. $$\underset{\text{Natriumhydroxyd}}{6NaOH} + \underset{\text{Schwefel}}{6S^2} = \underset{\text{Fünffach Schwefelnatrium}}{2Na^2S^5} + \underset{\text{Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)}}{Na^2S^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

b. $$4 Na^2 S^5 + 6 SO^2 = 4 Na^2 S^2 O^3 + 9 S^2$$

$4 Na^2 S^5$	$6 SO^2$	$4 Na^2 S^2 O^3$	$9 S^2$
Fünffach Schwefelnatrium	Schwefligsäure-anhydrid	Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Schwefel

Eigenschaften. 1) Die unterschweflige Säure läfst sich durch eine stärkere Säure nicht aus ihren Salzen abscheiden, sondern sie zerfällt sogleich in Schwefel und schweflige Säure.

$$2 Na^2 S^2 O^3 + 4 HCl = 4 NaCl + S^2 + 2 H^2 SO^3$$

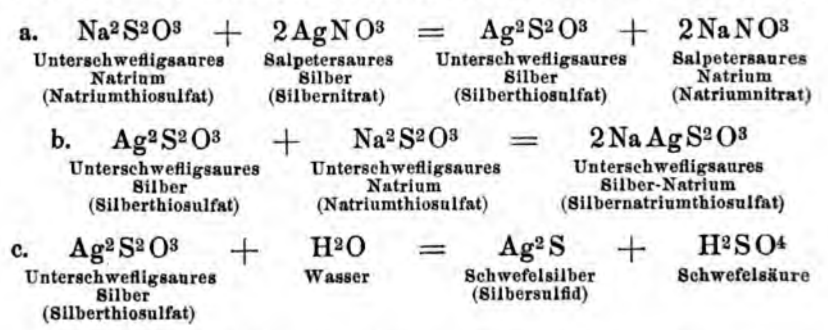
$2 Na^2 S^2 O^3$	$4 HCl$	$4 NaCl$	S^2	$2 H^2 SO^3$
Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Schwefel	Schweflige Säure

2) Das unterschwefligsaure Natrium löst Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid auf unter Bildung eines löslichen Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Silber-Natrium.

$$Na^2 S^2 O^3 + AgCl = NaAgS^2 O^3 + NaCl$$

$Na^2 S^2 O^3$	$AgCl$	$NaAgS^2 O^3$	$NaCl$
Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Chlorsilber (Silberchlorid)	Unterschwefligsaures Silber-Natrium (Silbernatriumthiosulfat)	Chlornatrium (Natriumchlorid)

3) Wird die Lösung eines unterschwefligsauren Salzes mit salpetersaurem Silber, Blei oder Quecksilberoxyd versetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag von unterschwefligsaurem Salz (a), der sich im Ueberschufs des Fällungsmittels als unterschwefligsaures Doppelsalz wieder löst (b). Läfst man den Niederschlag von unterschwefligsaurem Silber längere Zeit stehen oder erhitzt man denselben, so schwärzt er sich, indem Schwefelsilber und Schwefelsäure entsteht (c).



a. $$Na^2 S^2 O^3 + 2 AgNO^3 = Ag^2 S^2 O^3 + 2 NaNO^3$$

$Na^2 S^2 O^3$	$2 AgNO^3$	$Ag^2 S^2 O^3$	$2 NaNO^3$
Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Unterschwefligsaures Silber (Silberthiosulfat)	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

b. $$Ag^2 S^2 O^3 + Na^2 S^2 O^3 = 2 NaAgS^2 O^3$$

$Ag^2 S^2 O^3$	$Na^2 S^2 O^3$	$2 NaAgS^2 O^3$
Unterschwefligsaures Silber (Silberthiosulfat)	Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Unterschwefligsaures Silber-Natrium (Silbernatriumthiosulfat)

c. $$Ag^2 S^2 O^3 + H^2 O = Ag^2 S + H^2 SO^4$$

$Ag^2 S^2 O^3$	$H^2 O$	$Ag^2 S$	$H^2 SO^4$
Unterschwefligsaures Silber (Silberthiosulfat)	Wasser	Schwefelsilber (Silbersulfid)	Schwefelsäure

4) Läfst man Chlor oder Brom auf eine Lösung eines unterschwefligsauren Salzes einwirken, so wird Schwefel abgeschieden und die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert.

$$2 Na^2 S^2 O^3 + 2 Cl^2 + 2 H^2 O = 4 NaCl + S^2 + 2 H^2 SO^4$$

$2 Na^2 S^2 O^3$	$2 Cl^2$	$2 H^2 O$	$4 NaCl$	S^2	$2 H^2 SO^4$
Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Chlor	Wasser	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Schwefel	Schwefelsäure

5) Wird eine Auflösung von Jod zu einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium gesetzt, so entsteht Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium.

$$2\,Na^2S^2O^3 + J^2 = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6$$

Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) — Jod — Jodnatrium (Natriumjodid) — Tetrathionsaures Natrium (Natriumtetrathionat)

Unterschwefelsäure (Dithionsäure).

$$\begin{array}{l} S''\left\langle \begin{array}{l} O''-O''-H' \\ O'' \end{array} \right. \\ \qquad\qquad > \\ S''\left\langle \begin{array}{l} O'' \\ O''-O''-H' \end{array} \right. \end{array} = S^2O^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$$

D a r s t e l l u n g. Leitet man Schwefligsäureanhydrid in Wasser, in welchem sich Mangansuperoxyd suspendiert befindet, so löst sich unterschwefelsaures Manganoxydul auf (a). Wird diese Lösung mit Baryumhydroxyd versetzt, so löst sich unterschwefelsaures Baryum und Manganhydroxydul scheidet sich aus (b). Ersteres zersetzt man mittels Schwefelsäure, wobei sich schwefelsaures Baryum abscheidet, und Unterschwefelsäure in Lösung geht (c).

a. $$2\,SO^2 + MnO^2 = MnS^2O^6$$

Schwefligsäureanhydrid — Mangansuperoxyd — Unterschwefelsaures Manganoxydul

b. $$MnS^2O^6 + Ba(OH)^2 = BaS^2O^6 + Mn(OH)^2$$

Unterschwefelsaures Manganoxydul — Baryumhydroxyd — Unterschwefelsaures Baryum — Manganhydroxydul

c. $$BaS^2O^6 + H^2SO^4 = H^2S^2O^6 + BaSO^4$$

Unterschwefelsaures Baryum — Schwefelsäure — Unterschwefelsäure — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)

E i g e n s c h a f t e n. 1) Die Unterschwefelsäure ist nur in Lösung bekannt. Beim Abdampfen der Lösung zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid.

$$H^2S^2O^6 = H^2SO^4 + SO^2$$

Unterschwefelsäure — Schwefelsäure — Schwefligsäureanhydrid

2) Werden die Salze der Unterschwefelsäure mit einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure versetzt, so entweicht Schwefligsäureanhydrid und wird ein schwefelsaures Salz gebildet.

$$Na^2S^2O^6 = Na^2SO^4 + SO^2$$

Unterschwefelsaures Natrium — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Schwefligsäureanhydrid

Trithionsäure.

$$H^2S^3O^6 = S^3O^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Darstellung. 1) Wird eine konzentrierte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium mit Schwefel digeriert, so bildet sich trithionsaures Kalium und unterschwefligsaures Kalium (a). Versetzt man die Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure, so scheidet sich Kieselfluorkalium aus, und Trithionsäure ist in Lösung (b).

a. $6KHSO^3 + S^2 = 2K^2S^3O^6 + K^2S^2O^3 + 3H^2O$

$6KHSO^3$	S^2	$2K^2S^3O^6$	$K^2S^2O^3$	$3H^2O$
Saures schwefligsaures Kalium (Kaliumhydrosulfit)	Schwefel	Trithionsaures Kalium	Unterschwefligsaures Kalium (Kaliumthiosulfat)	Wasser

b. $K^2S^3O^6 + H^2SiFl^6 = K^2SiFl^6 + H^2S^3O^6$

$K^2S^3O^6$	H^2SiFl^6	K^2SiFl^6	$H^2S^3O^6$
Trithionsaures Kalium	Kieselfluorwasserstoffsäure (Wasserstoffsilicofluorid)	Kieselfluorkalium (Kaliumsilicofluorid)	Trithionsäure

2) Wird in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalium Schwefligsäureanhydrid eingeleitet, so entsteht trithionsaures Kalium und Schwefel scheidet sich aus. Das trithionsaure Kalium wird wie bei Nr. 1 durch Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt.

$4K^2S^2O^3 + 6SO^2 = 4K^2S^3O^6 + S^2$

$4K^2S^2O^3$	$6SO^2$	$4K^2S^3O^6$	S^2
Unterschwefligsaures Kalium (Kaliumthiosulfat)	Schwefligsäureanhydrid	Trithionsaures Kalium	Schwefel

Eigenschaften. Die Trithionsäure zerfällt sehr leicht in Schwefligsäureanhydrid, Schwefelsäure und Schwefel. Dieses geschieht bei Erhitzung einer Lösung der Trithionsäure oder beim Zersetzen des trithionsauren Kaliums mittels Salzsäure.

$2H^2S^3O^6 = 2H^2SO^4 + 2SO^2 + S^2$

$2H^2S^3O^6$	$2H^2SO^4$	$2SO^2$	S^2
Trithionsäure	Schwefelsäure	Schwefligsäureanhydrid	Schwefel

Tetrathionsäure.

$$H^2S^4O^6 = S^4O^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Darstellung. Man versetzt eine Lösung von unterschwefligsaurem Baryum so lange mit Jod, als es sich löst. Es bildet sich Jodbaryum und tetrathionsaures Baryum (a); letzteres krystallisiert beim Eindampfen heraus und wird durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, wobei sich schwefelsaures Baryum abscheidet und Tetrathionsäure in Lösung bleibt (b).

a. $2BaS^2O^3 + J^2 = BaJ^2 + BaS^4O^6$

$2BaS^2O^3$	J^2	BaJ^2	BaS^4O^6
Unterschwefligsaures Baryum (Baryumthiosulfat)	Jod	Jodbaryum (Baryumjodid)	Tetrathionsaures Baryum

b. $BaS^4O^6 + H^2SO^4 = BaSO^4 + H^2S^4O^6$
Tetrathionsaures Baryum — Schwefelsäure — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Tetrathionsäure

Eigenschaften. 1) Die Tetrathionsäure ist in Lösung und in Salzen bekannt. Wird ihre Lösung konzentriert, so zerfällt sie in Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid und Schwefel.

$$H^2S^4O^6 = H^2SO^4 + SO^2 + S^2$$
Tetrathionsäure — Schwefelsäure — Schwefligsäureanhydrid — Schwefel

2) Wird die wässerige Lösung eines tetrathionsauren Salzes erwärmt, so entsteht ein trithionsaures Salz unter Abscheidung von Schwefel.

$$2Na^2S^4O^6 = 2Na^2S^3O^6 + S^2$$
Tetrathionsaures Natrium — Trithionsaures Natrium — Schwefel

Pentathionsäure.

$$H^2S^5O^6 = S^5O^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Darstellung. Leitet man in eine gesättigte, wässerige Lösung von schwefliger Säure Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefel aus und Pentathionsäure ist in Lösung, die durch Abdampfen unter der Luftpumpe konzentriert wird.

$$10SO^2 + 10H^2S = 2H^2S^5O^6 + 5S^2 + 8H^2O$$
Schwefligsäureanhydrid — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Pentathionsäure — Schwefel — Wasser

Eigenschaft. Die Pentathionsäure stellt eine syrupdicke Flüssigkeit dar, die beim Erwärmen ihrer Lösung in Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Schwefligsäureanhydrid zerfällt.

$$2H^2S^5O^6 = H^2SO^4 + 4SO^2 + H^2S + 2S^2$$
Pentathionsäure — Schwefelsäure — Schwefligsäureanhydrid — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefel

Selen. Se.

Atomgewicht: 79, Molekulargewicht: 158; zweiwertig.

Vorkommen. Das Selen findet sich in manchen Eisenkiesen, in gediegenem Schwefel, sowie mit einigen Metallen verbunden als Selenblei, Selensilber, Selenquecksilber etc.

Gewinnung. 1) Der Absatz, welcher sich in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken bildet, wird mit verdünnter Schwefelsäure unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure zum Kochen erhitzt, wobei Selen als Selensäure in Lösung geht (a). Nachdem die Salpetersäure durch Erhitzen verjagt, wird mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gekocht, und dadurch die Selensäure in selenige Säure unter Chlorentwickelung übergeführt (b). Wird nun Schwefligsäureanhydrid eingeleitet, so wird Selen gefällt und Schwefelsäure gebildet (c).

a. $\underset{\text{Selen}}{Se^2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO^3} = \underset{\text{Selensäure}}{2H^2SeO^4} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{4NO}$

b. $\underset{\text{Selensäure}}{2H^2SeO^4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{4HCl} = \underset{\text{Selenige Säure}}{2H^2SeO^3} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$

c. $\underset{\text{Selenige Säure}}{2H^2SeO^3} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{4SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Selen}}{Se^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H^2SO^4}$

2) Das Mineral, Selenblei, wird mit Salpetersäure behandelt; es löst sich selenigsaures Blei auf (a). Die Salpetersäure wird durch Abdampfen entfernt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure digeriert; es löst sich selenige Säure und schwefelsaures Blei bleibt zurück (b). Leitet man in die Lösung Schwefligsäureanhydrid, so scheidet sich Selen ab (c).

a. $\underset{\text{Selenblei}}{PbSe} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} = \underset{\text{Selenigsaures Blei (Bleiselenit)}}{PbSeO^3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$

b. $\underset{\text{Selenigs. Blei (Bleiselenit)}}{PbSeO^3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Schwefels. Blei (Bleisulfat)}}{PbSO^4} + \underset{\text{Selenige Säure}}{H^2SeO^3}$

c. *Formel siehe oben Nr. 1 c.*

Eigenschaften. Das Selen stellt eine bleigraue, amorphe Masse oder ein rotes Pulver dar, in Schwefelkohlenstoff löslich. Wird diese Lösung verdunstet, so erhält man dunkelrote Krystalle. Erhitzt man das amorphe Selen längere Zeit auf 180°, so wird es krystallinisch und ist dann nicht mehr in Schwefelkohlenstoff löslich. Bei 700° verwandelt es sich in Dampf. Das Selen ist in Schwefelsäure löslich. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Selenigsäureanhydrid, einen Geruch nach faulen Rettigen verbreitend.

$$\underset{\text{Selen}}{Se^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O^2} = \underset{\text{Selenigsäureanhydrid}}{2SeO^2}$$

Die Verbindungen des Selens haben mit denen des Schwefels grofse Aehnlichkeit.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.

Selenigsäureanhydrid SeO^2

Selenige Säure $H^2SeO^3 = SeO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

Selensäure $H^2SeO^4 = SeO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

Selenigsäureanhydrid (Selendioxyd).

$$SeO^2 = Se''\begin{matrix}\diagup O''\\ \quad|\\ \diagdown O''\end{matrix}$$

Bildung. Wird Selen im Sauerstoffgase erhitzt, so verbrennt es zu Selenigsäureanhydrid, das in weifsen Nadeln sublimiert.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften des Selens.

Selenige Säure.

$$H^2SeO^3 = H'—O''—Se''—O''—O''—H' = SeO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Darstellung. Wird Selen mit konzentrierter Salpetersäure gekocht, so löst es sich zu seleniger Säure, die beim Verdampfen der Flüssigkeit krystallisiert.

$$\underset{\text{Selen}}{Se^2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO^3} = \underset{\text{Selenige Säure}}{2H^2SeO^3} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{2N^2O^3}$$

Eigenschaften. 1) Die selenige Säure stellt farblose Krystalle dar, die beim Erhitzen in Wasser und Selenigsäureanhydrid zerfallen.

$$\underset{\text{Selenige Säure}}{H^2SeO^3} = \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Selenigsäure-anhydrid}}{SeO^2}$$

2) Sie ist eine zweibasische Säure und bildet neutrale und saure Salze, je nachdem die beiden Hydroxylwasserstoffe oder nur einer durch Metall vertreten sind. Erstere heifsen auch Selenite, letztere Hydroselenite.

$$\underset{\text{Selenige Säure}}{SeO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Neutrales selenigsaures Kalium (Kaliumselenit)}}{SeO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Saures selenigsaures Kalium (Kaliumhydroselenit)}}{SeO\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.}$$

3) Schwefligsäureanhydrid scheidet aus der Auflösung sowohl der selenigen Säure wie auch der selenigsauren Salze Selen als rotes Pulver ab.

$$\underset{\text{Selenigsaures Kalium (Kaliumselenit)}}{2K^2SeO^3} + \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{4SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Selen}}{Se^2} + \underset{\text{Saures schwefels. Kalium (Kaliumhydrosulfat)}}{4KHSO^4}$$

Selensäure.

$$H^2SeO^4 = Se''\begin{cases} O''-O''-H' \\ O''-O''-H' \end{cases} = SeO^2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Darstellung. 1) Leitet man Chlor in Wasser, in welchem sich Selen befindet, so entsteht Selensäure und Chlorwasserstoffsäure.

Se^2	+	$6Cl^2$	+	$8H^2O$	=	$2H^2SeO^4$	+	$12HCl$
Selen		Chlor		Wasser		Selensäure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2) Leitet man Chlor in eine wässerige Lösung von seleniger Säure, so bildet sich Selensäure und Chlorwasserstoffsäure.

H^2SeO^3	+	Cl^2	+	H^2O	=	H^2SeO^4	+	$2HCl$
Selenige Säure		Chlor		Wasser		Selensäure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

3) Wird Selen mit salpetersaurem Kalium geschmolzen, so entsteht selensaures Kalium (a). Wird die Lösung desselben mit salpetersaurem Blei zusammengebracht, so entsteht unlösliches selensaures Blei und salpetersaures Kalium ist in Lösung (b); wird ersteres in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, so scheidet sich Schwefelblei aus und Selensäure ist in Lösung (c).

a.	Se^2	+	$4KNO^3$	=	$2K^2SeO^4$	+	$4NO$
	Selen		Salpeters. Kalium (Kaliumnitrat)		Selensaures Kalium (Kaliumselenat)		Stickstoffoxyd
b.	K^2SeO^4	+	$Pb(NO^3)^2$	=	$PbSeO^4$	+	$2KNO^3$
	Selensaures Kalium (Kaliumselenat)		Salpetersaures Blei (Bleinitrat)		Selensaures Blei (Bleiselenat)		Salpeters. Kalium (Kaliumnitrat)
c.	$PbSeO^4$	+	H^2S	=	PbS	+	H^2SeO^4
	Selensaures Blei (Bleiselenat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelblei (Bleisulfid)		Selensäure

Eigenschaften. 1) Die Selensäure stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die über 280° erhitzt in Selenigsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasser zerfällt.

$2H^2SeO^4$	=	$2SeO^2$	+	O^2	+	$2H^2O$
Selensäure		Selenigsäureanhydrid		Sauerstoff		Wasser

2) Mit Salzsäure gekocht wird die Selensäure zur selenigen Säure reduziert unter Chlorentwickelung.

Formel siehe bei Gewinnung von Selen Nr. 1 b.

3) Die Selensäure bildet eine Reihe von Salzen, Selenate genannt, die mit den schwefelsauren Salzen grofse Aehnlichkeit besitzen.

Verbindung des Selens mit Wasserstoff.

Selenwasserstoff (Wasserstoffselenid).

$$H^2Se = Se''\begin{matrix} /H' \\ \backslash H' \end{matrix}$$

Darstellung. 1) Wird Selen im Wasserstoffgase erhitzt, so bildet sich Selenwasserstoff.

$$\underset{\text{Selen}}{Se^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H^2} = \underset{\substack{\text{Selenwasserstoff} \\ \text{(Wasserstoffselenid)}}}{2H^2Se}$$

2) Wird Selenkalium oder Seleneisen mit Salzsäure behandelt, so entweicht Selenwasserstoff unter Bildung eines Chlormetalls.

$$\underset{\substack{\text{Selenkalium} \\ \text{(Kaliumselenid)}}}{K^2Se} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff} \\ \text{(Wasserstoffchlorid)}}}{2HCl} = \underset{\substack{\text{Chlorkalium} \\ \text{(Kaliumchlorid)}}}{2KCl} + \underset{\substack{\text{Selenwasserstoff} \\ \text{(Wasserstoffselenid)}}}{H^2Se}$$

Eigenschaften. Der Selenwasserstoff ist ein farbloses, brennbares Gas, das aus vielen Metallsalzlösungen Selenmetalle fällt.

$$\underset{\substack{\text{Salpetersaures Blei} \\ \text{(Bleinitrat)}}}{Pb(NO^3)^2} + \underset{\substack{\text{Selenwasserstoff} \\ \text{(Wasserstoffselenid)}}}{H^2Se} = \underset{\substack{\text{Selenblei} \\ \text{(Bleiselenid)}}}{PbSe} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3}$$

Tellur. Te.

Atomgewicht = 128; zweiwertig.

Vorkommen. Es ist ein sehr seltenes Metall, das sich meist in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Wismuth etc. findet.

Sein chemisches Verhalten zeigt grofse Aehnlichkeit mit Schwefel und Selen.

Sauerstoffverbindungen des Tellur.

Tellurigsäureanhydrid	TeO^2
Tellurige Säure	$H^2TeO^3 = TeO\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$
Tellursäureanhydrid	TeO^3
Tellursäure	$H^2TeO^4 = TeO^2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$

Mit Wasserstoff verbindet sich das Tellur zu

Tellurwasserstoff H^2Te.

Chlor. Cl.

Atomgewicht: 35,5; Molekulargewicht = 71; einwertig.

Vorkommen. Das Chlor findet sich stets an Metallen gebunden, namentlich als Chlornatrium.

D a r s t e l l u n g. 1) Bringt man Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Salzsäure zusammen, so entsteht zuerst Manganchlorid und Wasser (a); ersteres zerfällt aber sogleich in Manganchlorür und freies Chlor (b).

Bei der fabrikmäfsigen Darstellung von Chlor wird das Manganchlorür wieder in Mangansuperoxyd verwandelt, indem man die Manganchlorürlösung durch kohlensaures Calcium von freier Säure und Eisen befreit, nach der Klärung erhitzt, und überschüssige Kalkmilch zusetzt unter gleichzeitigem Einleiten von Luft. Es bildet sich zuerst Chlorcalcium und Manganhydroxydul (c), das durch den Sauerstoff der Luft in Mangansuperoxyd (d) übergeführt wird, und wiederum zur Chlordarstellung benutzt werden kann.

a.	$Mn O^2$	+	$4 H Cl$	=	$Mn Cl^4$	+	$2 H^2 O$
	Mangansuperoxyd (87)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (4 . 36,5)		Manganchlorid		Wasser

b.	$Mn Cl^4$	=	$Mn Cl^2$	+	Cl^2
	Manganchlorid		Manganchlorür		Chlor (2 . 35,5)

c.	$Mn Cl^2$	+	$Ca (O H)^2$	=	$Ca Cl^2$	+	$Mn (O H)^2$
	Manganchlorür		Calciumhydroxyd		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Manganhydroxydul

d.	$2 Mn (O H)^2$	+	O^2	=	$2 Mn O^2$	+	$2 H^2 O$
	Manganhydroxydul		Sauerstoff		Mangansuperoxyd		Wasser

2) Wirken Chlorwasserstoff und Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd ein, so entsteht schwefelsaures Manganoxydul, Wasser und freies Chlor.

$Mn O^2$	+	$H^2 S O^4$	+	$2 H Cl$	=	$Mn S O^4$	+	$2 H^2 O$	+	Cl^2
Mangansuperoxyd (87)		Schwefelsäure (98)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5)		Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Wasser		Chlor (2 . 35,5)

3) Läfst man Schwefelsäure auf ein Gemisch von Mangansuperoxyd und Chlornatrium (Kochsalz) einwirken, so entsteht saures schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Manganoxydul, Wasser und freies Chlor.

$2 Na Cl$	+	$Mn O^2$	+	$3 H^2 S O^4$	=	
Chlornatrium (Natriumchlorid) (2 . 58,5)		Mangansuperoxyd (87)		Schwefelsäure (3 . 98)		
$2 Na H S O^4$	+	$Mn S O^4$	+	$2 H^2 O$	+	Cl^2
Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat)		Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Wasser		Chlor (2. 35,5)

4) Erwärmt man dichromsaures Kalium mit Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Chromchlorid, Chlorkalium, Wasser und freies Chlor.

$$K^2Cr^2O^7 + 14HCl = Cr^2Cl^6 + 2KCl + 7H^2O + 3Cl^2$$

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) (294,6) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (14 . 36,5) — Chromchlorid — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser — Chlor (6 . 35,5)

Eigenschaften. 1) Das Chlor ist ein gelblichgrünes, nicht atembares, nicht entzündliches Gas, das durch starken Druck flüssig gemacht werden kann. Von Wasser wird es je nach der Temperatur desselben mehr oder weniger absorbiert. Wird die wässerige Lösung abgekühlt, so scheidet sich Chlorhydrat $Cl^2 + 10H^2O$ aus.

2) Es besitzt grofse Verwandtschaft zu anderen Elementen, besonders zu Wassertoff, und entzieht letzteren vielen Körpern, damit Chlorwasserstoff bildend. So entzieht Chlor dem Wasser den Wasserstoff unter dem Einflufs des Sonnenlichtes (a). Schwefelwasserstoff wird durch Chlor zersetzt, indem sich Schwefel ausscheidet und Chlorwasserstoff gebildet wird (b).

a. $$2H^2O + 2Cl^2 = 4HCl + O^2$$

Wasser — Chlor — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Sauerstoff

b. $$2H^2S + 2Cl^2 = 4HCl + S^2$$

Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Chlor — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Schwefel

3) Es wirkt indirekt oxydierend, wenn es bei Gegenwart von Wasser mit einem oxydierbaren Stoffe zusammentrifft, indem Wasser zerlegt wird, der Wasserstoff sich mit dem Chlor, der Sauerstoff mit oxydierbaren Stoffe verbindet. Es beruht hierauf auch seine zerstörende Wirkung auf viele organische Farb-, Riech- und Ansteckungstoffe.

$$Cl^2 + 2H^2O + SO^2 = 2HCl + H^2SO^4$$

Chlor — Wasser — Schwefligsäureanhydrid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Schwefelsäure

4) Freies Chlor macht aus Jodkalium Jod frei. Ist zu gleicher Zeit Stärkemehl vorhanden, so entsteht blaue Jodstärke; Jodkaliumstärkekleister wird deshalb durch Chlor gebläut.

$$2KJ + Cl^2 = 2KCl + J^2$$

Jodkalium (Kaliumjodid) — Chlor — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Jod

Mafsanalytische Bestimmungen von freiem Chlor im Chlorwasser.

1) Kommt eine wässigere Lösung von arsenigsaurem Natrium mit Chlor zusammen, so entsteht arsensaures Natrium. Ebenso wird arsenigsaures Natrium durch Jodlösung in arsensaures Natrium übergeführt. Versetzt man nun eine bestimmte Menge Chlorwasser mit

kohlensaurem Natrium und überschüssiger arsenigsaurer Natriumlösung von bestimmtem Gehalt, so wird ein Tropfen der Mischung auf Jodkaliumstärkepapier keinen blauen Fleck mehr hervorrufen, da alles Chlor zur Oxydation des arsenigsauren Natriums verwendet wurde (a). Man bestimmt nun den Ueberschufs des arsenigsauren Natriums, indem man die Flüssigkeit mit etwas Stärkekleister versetzt, und so lange Jodlösung, welche auf die arsenigsaure Natriumlösung zuvor eingestellt war, zusetzt, bis letzteres in arsensaures Natrium umgewandelt ist (b), was man daran erkennt, dafs Jod sich nun mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke verbindet. Die verbrauchte Menge Jodlösung ist von der anfangs zugesetzten Menge arsenigsaurer Natriumlösung in Abzug zu bringen.

a. $2 Na^2 H As O^3 + 2 Cl^2 + 2 Na^2 C O^3 =$

Arsenigsaures Natrium (entsprechend 1 Molekül $As^2O^3 = 198$) — Chlor (4 . 35,5) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (2 . 106)

$2 Na^2 H As O^4 + 4 Na Cl + 2 C O^2$

Arsensaures Natrium (Natriumarsenat) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Kohlensäureanhydrid

b. $2 Na^2 H As O^3 + 2 J^2 + 2 Na^2 C O^3 =$

Arsenigsaures Natrium (entsprechend 1 Molekül $As^2O^3 = 198$) — Jod (4 . 127) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (2 . 106)

$2 Na^2 H As O^4 + 4 Na J + 2 C O^2$

Arsensaures Natrium (Natriumarsenat) — Jodnatrium (Natriumjodid) — Kohlensäureanhydrid

2 Moleküle arsenigsaures Natrium entsprechen 1 Molekül Arsenigsäureanhydrid (= 198); zu deren Oxydation sind 2 Moleküle = 4 Atome Chlor nötig. 1 Atom Chlor verwandelt daher $^1/_4$ Molekül Arsenigsäureanhydrid $\left(\frac{198}{4} = 49{,}5\right)$ in Arsensäure. Man stellt sich zur Titrierung von Chlor $^1/_{10}$ Normal arsenigsaure Natriumlösung dar, indem man 4,95 gr Arsenigsäureanhydrid mit Hilfe von ungefähr 25 gr kohlensaurem Natrium zu 1 Liter Flüssigkeit löst. Es bildet sich arsenigsaures Natrium und Kohlensäureanhydrid entweicht. Jedes ccm dieser Lösung enthält somit $^1/_{10000}$ Aequivalentgewicht des Arsenigsäureanhydrids = 0,00495 gr und entspricht $^1/_{10000}$ Aequivalentgewicht Chlor = 0,00355 gr.

Die Jodlösung stellt man her, indem man $^1/_{10}$ Aequivalentgewicht des Jods = 12,7 gr mit Hilfe von Jodkalium zu 1 Liter Flüssigkeit löst. Jedes ccm dieser Jodlösung entspricht 1 ccm der arsenigsauren Natriumlösung.

$As^2 O^3 + 2 Na^2 C O^3 + H^2 O = 2 Na^2 H As O^3 + 2 C O^2$

Arsenigsäureanhydrid — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Wasser — Arsenigsaures Natrium (Natriumarsenit) — Kohlensäureanhydrid

2) Man versetzt eine bestimmte Menge Chlorwasser mit einer überschüssigen Menge $^1/_{10}$ Normal schwefelsaurer Eisenoxydullösung und mit Schwefelsäure. Das freie Chlor wird eine bestimmte Menge des Eisensalzes in schwefelsaures Eisenoxyd verwandeln (a). Versetzt man nun die Flüssigkeit so lange mit übermangansaurer Kaliumlösung, welche auf die $^1/_{10}$ Normal schwefelsaure Eisenoxydullösung gestellt ist, bis das unoxydiert gebliebene Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt ist (b), was man an der Rotfärbung der Flüssigkeit erkennt, so läfst sich die durch das Chlor oxydierte Menge des Eisensalzes, und daraus der Chlorgehalt des Chlorwassers berechnen.

a. $2(FeSO^4, 7H^2O) + Cl^2 + H^2SO^4 =$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) (2 . 278); Chlor (2 . 35,5); Schwefelsäure

$Fe^2(SO^4)^3 + 2HCl + 14H^2O$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat); Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid); Wasser

b. $10(FeSO^4, 7H^2O) + K^2Mn^2O^8 + 9H^2SO^4 =$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) (10 . 278); Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) (316); Schwefelsäure

$5Fe^2(SO^4)^3 + 2MnSO^4 + 2KHSO^4 + 78H^2O$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat); Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat); Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat); Wasser

2 Moleküle schwefelsaures Eisenoxydul werden durch 2 Atome Chlor oxydiert; 278 gr des ersteren brauchen 35,5 gr des letzteren. Zur Titrierung von Chlor stellt man sich eine $^1/_{10}$ Normal schwefelsaure Eisenoxydullösung her, welche in 1 Liter 27,8 gr des Salzes enthält. Jedes ccm dieser Lösung enthält $^1/_{10000}$ Aequivalentgewicht = 0,0278 gr schwefelsaures Eisenoxydul und entspricht $^1/_{10000}$ Aquivalentgewicht = 0,00355 gr Chlor. Um das nicht oxydierte Eisensalz zu bestimmen, bedarf es einer $^1/_{10}$ Normal übermangansauren Kaliumlösung. 1 Molekül übermangansaures Kalium oxydiert 10 Moleküle schwefelsaures Eisenoxydul. 1 Molekül des letzteren = 278 gr bedarf daher $^1/_{10}$ Molekül = 31,6 gr übermangansaures Kalium zur Oxydation. Die $^1/_{10}$ Normal übermangansaure Kaliumlösung enthält 3,16 gr des Salzes in 1 Liter, und jedes ccm dieser Lösung entspricht 0,0278 gr schwefelsaures Eisenoxydul.

3) Eine bestimmte Menge Chlorwasser wird mit einer bestimmten Menge Jodkalium versetzt, hierauf etwas Stärkelösung und dann so lange $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaure Natriumlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr blau erscheint.

Das freie Chlor macht Jod aus dem Jodkalium frei (a). Das unterschwefligsaure Natrium bindet das freie Jod als Jodnatrium unter

Bildung von tetrathionsaurem Natrium (b). Aus der verbrauchten Menge unterschwefligsaurer Natriumlösung läfst sich der Chlorgehalt berechnen.

a. $2KJ + Cl^2 = 2KCl + J^2$

Jodkalium (Kaliumjodid) | Chlor (2 . 35,5) | Chlorkalium (Kaliumchlorid) | Jod (2 . 127)

b. $J^2 + 2(Na^2S^2O^3, 5H^2O) = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O$

Jod (2 . 127) | Unterschwefligs. Natrium (Natriumthiosulfat) (2 . 248) | Jodnatrium (Natriumjodid) | Tetrathionsaures Natrium (Natriumtetrathionat) | Wasser

1 Atom = 35,5 gr Chlor setzt 1 Atom = 127 gr Jod in Freiheit. Zur Bindung von Jod sind auf 127 Teile Jod 248 Teile unterschwefligsaures Natrium nötig. Man stellt sich die $^1/_{10}$ Normel unterschwefligsaure Natriumlösung her, indem man 24,8 gr des Salzes zu 1 Liter Flüssigkeit löst. Jedes ccm dieser Lösung enthält 0,0248 gr unterschwefligsaures Natrium, und entspricht 0,0127 gr Jod und 0,00355 gr Chlor.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Aqua chlorata.**

1) Klare, gelbgrüne Flüssigkeit, in der Wärme flüchtig, von erstickendem Geruche, welche blaues Lakmuspapier sofort bleicht.

2) Werden 25 gr Chlorwasser in eine mit Stärkelösung versetzte wässerige Lösung von 1 gr Jodkalium eingegossen, so wird eine dem Chlor äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt (a). Man setzt sodann so lange Zehntel Normal unterschwefligsaure Natriumlösung hinzu, bis Entfärbung der Flüssigkeit eintritt, wobei sich Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium bildet (b). Es müssen hierzu mindestens 28,2 ccm der Zehntel Normallösung verbraucht werden.

a. *Formel siehe oben bei der massanalytischen Bestimmung des freien Chlors Nr. 3 a.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 b.*

Da jedes ccm der Zehntel Normal unterschwefligsauren Natriumlösung 0,00355 gr Chlor entspricht (siehe oben), so entsprechen 28,2 ccm dieser Lösung 28,2 × 0,00355 = 0,1001 gr Chlor, die in 25 gr Chlorwasser enthalten sein müssen. In 100 gr Chlorwasser müssen demnach mindestens 4 × 0,1001 = 4,004 gr Chlor enthalten sein.

Oesterr. Pharmac. Aqua Chlori.

Darstellung. Ein Kolben werde mit Stückchen von Mangansuperoxyd und dann zur Hälfte mit roher Chlorwasserstoffsäure, die mit einem Drittel Wasser verdünnt wurde, gefüllt. Das Gas werde durch gelindes Erwärmen des Kolbens entwickelt, gewaschen und Wasser damit gesättigt.

Chemischen Vorgang siehe bei Darstellung von Chlor Nr. 1.

Prüfung. Das Chlorwasser sei klar, grünlichgelb, von erstickendem Geruche und zerstöre rasch die vegetabilischen Farbstoffe.

Wasserstoffverbindung des Chlors.

Chlorwasserstoff HCl (Wasserstoffchlorid).

Molekulargewicht: 36,5.

Bildung und Darstellung. 1) Leitet man Chlorgas und Wasserdampf durch eine glühende Porzellanröhre, so bildet sich Chlorwasserstoff und Sauerstoff wird frei.

$2H^2O$	+	$2Cl^2$	=	$4HCl$	+	O^2
Wasser		Chlor		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Sauerstoff

2) Gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas vereinigen sich angezündet oder unter dem Einfluſs des Sonnenlichtes zu Chlorwasserstoff.

H^2	+	Cl^2	=	$2HCl$
Wasserstoff		Chlor		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

3) Werden gleiche Moleküle Chlornatrium und Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Chlorwasserstoff und saures schwefelsaures Natrium ist im Rückstand (a). Wird auf 2 Moleküle Chlornatrium 1 Molekül Schwefelsäure angewendet, so wird zuerst nur die Hälfte Chlornatrium wie oben zerlegt (a). Bei stärkerem Erhitzen aber setzt sich das saure schwefelsaure Natrium mit dem zweiten Molekül Chlornatrium um in schwefelsaures Natrium und Chlorwasserstoff (b).

a.	$NaCl$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HCl
	Chlornatrium (Natriumchlorid)		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)
b.	$NaHSO^4$	+	$NaCl$	=	Na^2SO^4	+	HCl
	Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Eigenschaften. 1) Der Chlorwasserstoff stellt ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft rauchendes, coërcibles Gas dar, das sich in Wasser reichlich löst. Die wässerige Lösung heiſst Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure.

2) Viele Metalle, wie Zink, Eisen, Zinn etc. lösen sich in Chlorwasserstoffsäure als Chlormetalle unter Entwicklung von Wasserstoffgas (a); viele Metalloxyde und Metallhydroxyde lösen sich als Chlormetalle unter Bildung von Wasser (b).

a.	Zn	+	$2HCl$	=	$ZnCl^2$	+	H^2
	Zink		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorzink (Zinkchlorid)		Wasserstoff
b.	CuO	+	$2HCl$	=	$CuCl^2$	+	H^2O
	Kupferoxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Kupferchlorid		Wasser

3) Die Superoxyde der Alkalien und alkalischen Erden bilden mit Chlorwasserstoffsäure Wasserstoffsuperoxyd und Chlormetall (a), die Superoxyde der Schwermetalle entwickeln damit Chlor unter Bildung von Wasser und Chlormetall (b).

a.	BaO^2	+	$2HCl$	=	$BaCl^2$	+	H^2O^2
	Baryumsuperoxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Wasserstoffsuperoxyd

b. *Formel siehe bei Darstellung von Chlor Nr. 1 a und b.*

4) Die Chlorwasserstoffsäure und alle in Wasser löslichen Chlormetalle erzeugen mit salpetersaurem Silber einen weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Chlorsilber (a), mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von Quecksilberchlorür (b).

a. $HCl + AgNO^3 = AgCl + HNO^3$

Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Chlorsilber (Silberchlorid)	Salpetersäure

b. $2HCl + Hg^2(NO^3)^2 = Hg^2Cl^2 + 2HNO^3$

Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat)	Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)	Salpetersäure

---

Deutsche Pharm. Prüfung von **Acidum hydrochloricum crudum.**

Klare oder opalisierende, mehr oder weniger gelbe Flüssigkeit, an der Luft rauchend. Spez. Gew.: nicht unter 1,158, in 100 Teilen mindestens 29 Teile Chlorwasserstoff enthaltend.

Man bestimmt den Gehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff mafsanalytisch, indem man 2 gr der Säure mit 10 ccm Wasser verdünnt, einige Tropfen Phenolphtaleïn zufügt, und dann so viel von der Normalkalilösung, bis die Flüssigkeit bleibend violettrot erscheint.

$HCl + KOH = KCl + H^2O$

Chlorwasserstoff (36,5)	Kaliumhydroxyd (56)	Chlorkalium (Kaliumchlorid)	Wasser

1 Molekül (= 36,5) Salzsäure sättigt 1 Molekül (= 56) Kaliumhydroxyd. Die Normalkalilösung enthält 56 gr Kaliumhydroxyd zu 1 Liter gelöst; jedes ccm enthält 0,056 gr Kaliumhydroxyd und entspricht 0,0365 gr Chlorwasserstoff.

Da 100 gr Salzsäure mindestens 29 gr Chlorwasserstoff enthalten müssen, so müssen 2 gr Salzsäure enthalten:

$100 : 29 = 2 : x \qquad x = 0{,}58$ gr Chlorwasserstoff.

Da 1 ccm Normalkalilösung 0,0365 gr Chlorwasserstoff sättigt, so sättigen 0,58 gr Chlorwasserstoff:

$0{,}0365 : 1 = 0{,}58 : x \qquad x = 15{,}89$ ccm Normalkalilösung.

Prüfung von **Acidum hydrochloricum.**

1) Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,124 spez. Gew., in 100 Teilen 25 Teile Chlorwasserstoff enthaltend.

2) Mit salpetersaurem Silber gibt sie einen weifsen, käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Chlorsilber (a), mit Braunstein erwärmt, entwickelt sie Chlor (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure Nr. 4 a.*
b. *Formel siehe bei der Darstellung von Chlor Nr. 1 a und b.*

3) Mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt darf sie

a. durch Jodzinkstärke nicht gebläut werden; freies Chlor würde aus dem Jodzink Jod frei machen und letzteres mit der Stärke blaue Jodstärke bilden;

$ZnJ^2 + Cl^2 = ZnCl^2 + J^2$

Jodzink (Zinkjodid)	Chlor	Chlorzink (Zinkchlorid)	Jod

b. durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; eine dunkle Fällung würde Schwermetalle anzeigen, die als Schwefelmetalle gefällt werden;

$CuCl^2$	+	H^2S	=	CuS	+	$2HCl$
Kupferchlorid		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelkupfer (Kupfersulfid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

c. mit wenig Weinsäurelösung und überschüssigem Ammoniak versetzt, durch Schwefelammonium nur grün gefärbt werden; eine schwarze Fällung würde eine gröfsere Menge Eisen anzeigen. Das Ammoniak verbindet sich mit der Salzsäure zu Chlorammonium (α), die Weinsäure verhindert die Fällung des Eisens durch Ammoniak, indem weinsaures Eisenoxyd entsteht (β) und letzteres wird durch Schwefelammonium gefällt als Schwefeleisen (γ);

α. HCl	+	NH^3	=	NH^4Cl
Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Ammoniak		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

β. Fe^2Cl^6	+	$6NH^3$	+	$3C^4H^6O^6$	=	$(C^4H^4O^6)^3Fe^2$	+	$6NH^4Cl$
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Ammoniak		Weinsäure		Weinsaures Eisenoxyd		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

γ. Formel siehe bei der Prüfung der Salpetersäure Nr. 5 c. Seite 61;

d. durch salpetersaures Baryum innerhalb 5 Minuten nicht getrübt werden; eine weifse Trübung zeigt Schwefelsäure an, indem sich schwefelsaures Baryum bildet;

H^2SO^4	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$2HNO^3$
Schwefelsäure		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersäure

e. auch entstehe durch salpetersaures Baryum keine Trübung, nachdem Zehntel Normaljodlösung bis zur schwachgelben Färbung zugesetzt worden. Wäre schweflige Säure zugegen gewesen, so würde diese durch die Jodlösung unter Zersetzung von Wasser in Schwefelsäure übergeführt (α) und letztere würde durch salpetersaures Baryum als schwefelsaures Baryum gefällt (β).

α. H^2SO^3	+	J^2	+	H^2O	=	H^2SO^4	+	$2HJ$
Schweflige Säure		Jod		Wasser		Schwefelsäure		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

β. Formel siehe oben Nr. 3 d.

4) 3 ccm Salzsäure und 6 ccm Wasser werden in einem ungefähr 3 cm weiten Probierrohre mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung vermischt, hierauf einige Stückchen Zink hinzugefügt; nach Einschiebung eines losen Baumwollpfropfens wird die Oeffnung des Rohres mit einem Blatte weifsen Filtrierpapiers verschlossen, welches in seiner Mitte mit einem Tropfen konzentrierter Silberlösung (1 = 2) befeuchtet wird. Es darf sich weder sogleich noch nach einer halben Stunde die mit Silberlösung benetzte Stelle gelb färben, noch die Färbung von der Peripherie aus in braun bis schwarz übergehen.

Kommt verdünnte Salzsäure mit Zink zusammen, so bildet sich Chlorzink unter Entwicklung von Wasserstoff (a). Ist Chlorarsen zugegen, so wird dieses durch den Wasserstoff in Chlorwasserstoff und Arsenwasserstoff verwandelt (b). Kommt Arsenwasserstoff mit einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Silber zusammen, so entsteht zuerst eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber und salpetersaurem Silber (c), die aber durch überschüssigen Arsenwasserstoff oder durch Wasser in metallisches Arsen, arsenige Säure und Salpetersäure zerlegt wird (d).

Der Zusatz von Jodlösung hat den Zweck, etwa vorhandene schweflige Säure in Schwefelsäure umzusetzen (e). Würde dieses nicht geschehen, so würde sich neben Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff entwickeln (f) und dieser würde aus salpetersaurem Silber schwarzes Schwefelsilber abscheiden (g).

(Der Jodzusatz kann den Nachweis von Arsen unter Umständen verhindern. Siehe Seite 94.)

a. $Zn + 2HCl = ZnCl^2 + H^2$
Zink — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Zinkchlorid — Wasserstoff

b. $AsCl^3 + 3H^2 = H^3As + 3HCl$
Chlorarsen (Arsentrichlorid) — Wasserstoff — Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

c. $H^3As + 6AgNO^3 = Ag^3As . 3AgNO^3 + 3HNO^3$
Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Doppelverbindung von Arsensilber mit salpetersaurem Silber — Salpetersäure

d. $Ag^3As . 3AgNO^3 + 3H^2O = 3Ag^2 + H^3AsO^3 + 3HNO^3$
Doppelverbindung von Arsensilber mit salpeters. Silber — Wasser — Silber — Arsenige Säure — Salpetersäure

e. *Formel siehe oben Nr. 3 e α.*

f. $H^2SO^3 + 3Zn + 3H^2SO^4 = 3ZnSO^4 + H^2S + 3H^2O$
Schweflige Säure — Zink — Schwefelsäure — Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Wasser

g. $2AgNO^3 + H^2S = Ag^2S + 2HNO^3$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelsilber (Silbersulfid) — Salpetersäure

5) 2 gr der Säure bedürfen zur Neutralisation 13,7 ccm Normalkalilösung. Es bildet sich Chlorkalium und Wasser.

Formel siehe bei Prüfung von Acid. hydrochloric. crud.

Da 1 ccm der Normalkalilösung 0,0365 gr Chlorwasserstoff sättigt, und 2 gr Salzsäure 13,7 ccm Normalkalilösung zur Sättigung bedürfen, so enthalten diese $0{,}0365 \times 13{,}7 = 0{,}5$ gr Chlorwasserstoff und demnach 100 gr Salzsäure $50 \times 0{,}5 = 25$ gr Chlorwasserstoff.

Oesterr. Pharmac. Acidum hydrochloricum concentratum purum.

(Acidum muriaticum concentratum. Acidum muriaticum concentratum purum.)

Rohe Chlorwasserstoffsäure werde mit einem Drittel Wasser vermischt und $^5/_6$ aus einer Retorte abdestilliert, worauf man das Destillat mit Wasser auf das spez. Gew. von 1,12 bringt.

Prüfung. 1) Die klare, farblose Flüssigkeit soll sich beim Erwärmen ohne Rückstand verflüchtigen.

2) Mit 10 Teilen Wasser verdünnt darf sie weder auf Zusatz von Chlorbaryumlösung noch durch Schwefelwasserstoffwasser und zwar mit diesem selbst dann nicht, wenn man Ammoniak im Ueberschufs zusetzt, getrübt werden oder die Farbe ändern. Ist Schwefelsäure zugegen, so entsteht durch Chlorbaryum ein weifser Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a); bei Gegenwart von freiem Chlor, Schwefligsäureanhydrid oder Eisenchlorid entsteht durch Schwefelwasserstoff eine milchige Trübung von Schwefel (b); entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so zeigt dieses Arsen (c), eine dunkle Färbung oder Niederschlag Metalle wie Blei, Zinn etc. an (d). Beim Uebersättigen mit Ammoniak bildet sich Chlorammonium (e); in dieser alkalischen Lösung schlägt Schwefelwasserstoff Eisen als Schwefeleisen nieder (f).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. nitric. (Oesterr. Pharm.) Nr. 2 a Seite 62.*

b. $2Cl^2 + 2H^2S = 4HCl + S^2$
Chlor — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Schwefel

$2SO^2 + 4H^2S = 4H^2O + 3S^2$
Schwefligsäureanhydrid — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Wasser — Schwefel

$2Fe^2Cl^6$	+	$2H^2S$	=	$4FeCl^2$	+	$4HCl$	+	S^2
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Schwefel

c.

$2AsCl^3$	+	$3H^2S$	=	As^2S^3	+	$6HCl$
Chlorarsen (Arsentrichlorid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

d.

$PbCl^2$	+	H^2S	=	PbS	+	$2HCl$
Bleichlorid		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelblei (Bleisulfid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

e. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. hydrochloric. (Deutsche Pharm.) Nr. 3 c α.*

f.

$2Fe^2Cl^6$	+	$12NH^3$	+	$6H^2S$	=	$4FeS$	+	$12NH^4Cl$	+	S^2
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Ammoniak		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefeleisen (Eisensulfür)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Schwefel

3) 5 gr der Säure verdünne man mit der 4fachen Menge Wasser, setze einige Tropfen Lakmustinktur hinzu und hierauf so viel von der acidimetrischen Lösung, bis die rote Flüssigkeit blau geworden. Man soll hierzu 33,2 gr der acidimetrischen Lösung verbrauchen. Jedes Gramm der letzteren Lösung enthält 40 mgr Natriumhydroxyd gelöst und neutralisiert 36,5 mgr Chlorwasserstoff; demnach neutralisieren 33,2 gr der Lösung $33{,}2 \times 36{,}5 = 1{,}2117$ gr Chlorwasserstoff, die in 5 gr der Salzsäure enthalten sein sollen. In 100 gr der Salzsäure sind enthalten $20 \times 1{,}2117 = 24{,}23$ gr Chlorwasserstoff.

$NaOH$	+	HCl	=	$NaCl$	+	H^2O
Natriumhydroxyd (40)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (36,5)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Wasser

Acidum hydrochloricum crudum.

(Acidum muriaticum. Acidum salis fumans. Spiritus salis fumans.)

Prüfung. Sie habe das spez. Gew. von 1,16 und werde zurückgewiesen, wenn sie arsenige Säure enthält. Man prüft sie entweder im Marsh'schen Apparat, oder indem man das aus Zink und verdünnter Salzsäure sich entwickelnde Wasserstoffgas auf eine konzentrierte Lösung von salpetersaurem Silber einwirken läfst. *Siehe bei Prüfung von Acidum hydrochloricum der deutschen Pharmac. Nr. 4.*

Acidum hydrochloricum dilutum purum.

(Acidum hydrochloratum dilutum purum. Acidum muriaticum dilutum purum. Spiritus salis acidus.)

Prüfung. 1) Spez. Gew.: 1,06.

2) 10 gr der Säure werden mit einigen Tropfen Lakmustinktur und dann so lange mit acidimetrischer Lösung versetzt, bis die rote Flüssigkeit blau geworden. Es müssen hierzu 34 gr der Lösung verbraucht werden. Jedes Gramm der Lösung neutralisiert 36,5 mgr Chlorwasserstoff, 34 gr daher $34 \times 36{,}5 = 1{,}24$ gr Chlorwasserstoff, welche in 10 gr der verdünnten Säure enthalten sein sollen. In 100 Teilen der Säure sind enthalten 12,4 Teile Chlorwasserstoff.

Salpetersalzsäure (Königswasser).

Darstellung und Eigenschaften. Man stellt das Königswasser dar durch Vermischen von 1 Teil Salpetersäure mit 2 bis 4 Teilen Salzsäure. Das Gemenge wird bald gelb, schneller beim Erwärmen, indem die beiden Säuren zersetzend auf einander einwirken, und freies Chlor und leicht zersetzbare Chlorverbindungen auftreten, nämlich

NOCl Nitrosylchlorid (Chlorsalpetrige Säure) und NO^2Cl Nitroxyl chlorid (Chloruntersalpetersäure). Das Königswasser ist demnach ein Gemenge von Salz- und Salpetersäure, das wechselnde Mengen von freiem Chlor, Nitrosylchlorid und Nitroxylchlorid enthält.

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{4HCl} = \underset{\text{Nitrosylchlorid}}{NOCl} + \underset{\text{Nitroxylchlorid}}{NO^2Cl} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Das Königswasser vermag Gold, Platin und andere Metalle zu lösen, indem sich diese mit dem freien Chlor, sowie mit dem Chlor des Nitrosylchlorids und Nitroxylchlorids verbinden, während Stickstoffdioxyd und Stickstoffoxyd frei werden, welch' letzteres aber sogleich Sauerstoff aus der Luft anzieht und ebenfalls als Stickstoffdioxyd entweicht.

$$\underset{\text{Gold}}{Au^2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} + \underset{\text{Nitrosylchlorid}}{2NOCl} + \underset{\text{Nitroxylchlorid}}{2NO^2Cl} =$$

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{2AuCl^3} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO}$$

$$2NO + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2}$$

Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Unterchlorigsäureanhydrid	$Cl^2O = ClOCl$
Unterchlorige Säure	$HClO = Cl(OH)$
Chlorigsäureanhydrid	$Cl^2O^3 = \left.\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right\}O$
Chlorige Säure	$HClO^2 = ClO(OH)$
Chlordioxyd	ClO^2
Chlorsäure	$HClO^3 = ClO^2(OH)$
Ueberchlorsäure	$HClO^4 = ClO^3(OH)$.

Unterchlorigsäureanhydrid (Chlormonoxyd).

$$Cl^2O = Cl'—O''—Cl' = ClOCl.$$

Molekulargewicht = 87.

Darstellung. Leitet man trockenes Chlorgas über gefälltes trockenes Quecksilberoxyd, so bildet sich Quecksilberoxychlorid und Unterchlorigsäureanhydrid entweicht.

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{2HgO} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl^2} = \underset{\text{Quecksilberoxychlorid}}{Hg^2OCl^2} + \underset{\text{Unterchlorigsäureanhydrid}}{Cl^2O}$$

Eigenschaften. 1) Das Unterchlorigsäureanhydrid stellt ein chlorähnlich riechendes, rötlichgelbes, in Wasser lösliches Gas dar,

das sich im Sonnenlichte und in höherer Temperatur leicht in Chlor und Sauerstoffgas zerlegt.

$2Cl^2O$	=	$2Cl^2$	+	O^2
Unterchlorigsäure-anhydrid		Chlor		Sauerstoff

2) Kommt Salzsäure und Unterchlorigsäureanhydrid zusammen, so entsteht Chlor und Wasser.

$2HCl$	+	Cl^2O	=	$2Cl^2$	+	H^2O
Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Unterchlorigsäure-anhydrid		Chlor		Wasser

Unterchlorige Säure.

$$HClO = Cl'-O''-H' = Cl(OH).$$

Molekulargewicht = 52,5.

Darstellung. 1) Leitet man Unterchlorigsäureanhydrid in Wasser, so entsteht eine wässerige Lösung der unterchlorigen Säure.

Cl^2O	+	H^2O	=	$2HClO$
Unterchlorigsäure-anhydrid		Wasser		Unterchlorige Säure

2) Schüttelt man gesättigtes Chlorwasser mit gefälltem Quecksilberoxyd, so lösen sich Quecksilberchlorid und unterchlorige Säure. Beim Destillieren geht wässerige unterchlorige Säure über.

HgO	+	$2Cl^2$	+	H^2O	=	$HgCl^2$	+	$2HClO$
Quecksilberoxyd		Chlor		Wasser		Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Unterchlorige Säure

3) Leitet man in eine verdünnte Lösung von Natriumhydroxyd Chlorgas ein, so entsteht unterchlorigsaures Natrium, Chlornatrium und Wasser (a). Wird diese Lösung mit verdünnter Salpetersäure versetzt und destilliert, so geht wässerige unterchlorige Säure über (b).

a.	$2Na(OH)$	+	Cl^2	=	$NaClO$	+	$NaCl$	+	H^2O	
	Natriumhydroxyd		Chlor		Unterchlorigs. Natrium (Natriumhypochlorit)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Wasser	

b.	$NaClO$	+	HNO^3	=	$NaNO^3$	+	$HClO$
	Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit)		Salpetersäure		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Unterchlorige Säure

Eigenschaften. 1) Die unterchlorige Säure ist nur in Lösung bekannt. Sie stellt eine farblose, im konzentrierten Zustande gelbliche, chlorähnlich riechende Flüssigkeit dar, die leicht in Chlor, Chlorsäure und Wasser zerfällt.

$5HClO$	=	$2Cl^2$	+	$HClO^3$	+	$2H^2O$
Unterchlorige Säure		Chlor		Chlorsäure		Wasser

2) Die unterchlorige Säure sowohl, wie ihre Salze, Hypochlorite genannt, wirken stark oxydierend auf anorganische und organische Stoffe, und bleichend auf Pflanzenfarben.

$$\underset{\text{Unterchlorige Säure}}{2HClO} = \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{2HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

3) Mit Salzsäure zersetzt sie sich unter Freiwerden von Chlor.

$$\underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{HCl} + \underset{\text{Unterchlorige Säure}}{HClO} = \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2}$$

Chlorigsäureanhydrid (Chlortrioxyd).

$$Cl^2O^3 = \begin{matrix} Cl'-O'' \\ Cl'-O'' \end{matrix}\Big\rangle O'' = \begin{matrix} ClO \\ ClO \end{matrix}\Big\} O$$

Molekulargewicht = 119.

Darstellung. 4 Teile chlorsaures Kalium und 3 Teile Arsenigsäureanhydrid werden mit Wasser zu einem Brei angerührt, hierzu 12 Teile Salpetersäure und 4 Teile Wasser gegeben, und dann auf 50 bis 60° erhitzt. Das chlorsaure Kalium wird durch einen Teil Salpetersäure zerlegt in salpetersaures Kalium und Chlorsäure wird frei (a). Ein anderer Teil Salpetersäure oxydiert das Arsenigsäureanhydrid zu Arsensäure und wird dadurch zu salpetriger Säure (b); letztere reduziert die Chlorsäure zu Chlorigsäureanhydrid und wird zu Salpetersäure (c).

a. $$\underset{\substack{\text{Chlorsaures Kalium}\\\text{(Kaliumchlorat)}}}{KClO^3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO^3} = \underset{\substack{\text{Salpeters. Kalium}\\\text{(Kaliumnitrat)}}}{KNO^3} + \underset{\text{Chlorsäure}}{HClO^3}$$

b. $$\underset{\substack{\text{Arsenigsäure-}\\\text{anhydrid}}}{As^2O^3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Arsensäure}}{2H^3AsO^4} + \underset{\substack{\text{Salpetrige}\\\text{Säure}}}{2HNO^2}$$

c. $$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{2HNO^2} + \underset{\text{Chlorsäure}}{2HClO^3} = \underset{\substack{\text{Chlorigsäure-}\\\text{anhydrid}}}{Cl^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3}$$

Eigenschaft. Das Chlorigsäureanhydrid stellt ein grünlichgelbes Gas dar, das durch starke Abkühlung zu einer rotbraunen Flüssigkeit verdichtet werden kann.

Chlorige Säure.

$$HClO^2 = Cl'-O''-O''-H' = ClO(OH).$$

Molekulargewicht = 68,5.

Darstellung. Die chlorige Säure ist nur in Lösung bekannt, und entsteht beim Einleiten von Chlorigsäureanhydrid in Wasser.

Cl_2O_3	+	H_2O	=	$2HClO_2$
Chlorigsäure-anhydrid		Wasser		Chlorige Säure

Eigenschaften. 1) Sie bildet mit Basen die chlorigsauren Salze, Chlorite genannt; die chlorigsauren Salze der Alkalimetalle wirken bleichend auf die Pflanzenfarben.

$HClO_2$	+	KOH	=	$KClO_2$	+	H_2O
Chlorige Säure		Kaliumhydroxyd		Chlorigs. Kalium (Kaliumchlorit)		Wasser

2) Beim Erwärmen zerfällt die wässerige Lösung in Chlorwasserstoff und Chlorsäure.

$3HClO_2$	=	HCl	+	$2HClO_3$
Chlorige Säure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorsäure

Chlordioxyd.

ClO_2.

Molekulargewicht = 67,5.

Darstellung. Wird gepulvertes chlorsaures Kalium in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und im Wasserbade nicht über 40° erwärmt, so wird Chlorsäure frei und saures schwefelsaures Kalium gebildet (a). Die Chlorsäure zersetzt sich aber dabei in Ueberchlorsäure, Chlordioxyd und Wasser (b).

a.	$KClO_3$	+	H_2SO_4	=	$KHSO_4$	+	$HClO_3$	
	Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)		Chlorsäure	
b.	$3HClO_3$	=	$HClO_4$	+	$2ClO_2$	+	H_2O	
	Chlorsäure		Ueberchlorsäure		Chlordioxyd		Wasser	

Eigenschaften. Das Chlordioxyd stellt ein dunkelbraunes, chlorähnlich riechendes Gas dar, das sich durch Abkühlung zu einer roten Flüssigkeit verdichtet, sehr leicht explodiert, und sehr stark oxydierend wirkt. Mit Basen zusammengebracht erhält man chlorigsaure und chlorsaure Salze.

$2ClO_2$	+	$2KOH$	=	$KClO_3$	+	$KClO_2$	+	H_2O
Chlordioxyd		Kaliumhydroxyd		Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)		Chlorigsaures Kalium (Kaliumchlorit)		Wasser

Chlorsäure.

$$HClO_3 = Cl'\text{—}O''\text{—}O''\text{—}O''\text{—}H' = ClO_2(OH).$$

Molekulargewicht = 84,5.

Darstellung. 1) Wird eine Auflösung von chlorsaurem Baryum

mit Schwefelsäure so lange versetzt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryum entsteht, so enthält die Flüssigkeit Chlorsäure gelöst, die durch vorsichtiges Abdampfen bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur konzentriert wird.

$Ba(ClO^3)^2$	$+$	H^2SO^4	$=$	$BaSO^4$	$+$	$2HClO^3$
Chlorsaures Baryum (Baryumchlorat)		Schwefelsäure		Schwefels. Baryum (Baryumsulfat)		Chlorsäure

2) Wird eine Auflösung von chlorsaurem Kalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich Kieselfluorkalium aus, und Chlorsäure ist in Lösung.

$2KClO^3$	$+$	H^2SiFl^6	$=$	K^2SiFl^6	$+$	$2HClO^3$
Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)		Kieselfluorwasserstoff (Wasserstoffsilicofluorid)		Kieselfluorkalium (Kaliumsilicofluorid)		Chlorsäure

Eigenschaften. 1) Die Chlorsäure ist nur in Lösung bis 40 Proz. bekannt. Bei weiterer Konzentration oder bei einer 40° übersteigenden Temperatur zerfällt sie in Ueberchlorsäure, Chlor und Sauerstoff.

$8HClO^3$	$=$	$4HClO^4$	$+$	$2Cl^2$	$+$	$3O^2$	$+$	$2H^2O$
Chlorsäure		Ueberchlorsäure		Chlor		Sauerstoff		Wasser

2) Die konzentrierte wässerige Lösung der Chlorsäure stellt eine schwach gelbliche, syrupdicke Flüssigkeit dar, die Lakmusfarbstoff bleicht und sehr stark oxydierend wirkt. Mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt sich die Chlorsäure in Chlor und Wasser.

$HClO^3$	$+$	$5HCl$	$=$	$3Cl^2$	$+$	$3H^2O$
Chlorsäure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlor		Wasser

3) Die Chlorsäure bildet mit Basen die chlorsauren Salze, Chlorate. Sie entstehen neben Chlormetall beim Einleiten von Chlor in heifse Lösungen von Hydroxyden mehrerer Metalle. Leitet man z. B. Chlor in erwärmte konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd bis zur Sättigung, so entsteht chlorsaures Kalium und Chlorkalium; ersteres Salz krystallisiert beim Erkalten der Lösung heraus (a).

Die chlorsauren Salze geben sehr leicht Sauerstoff an oxydierbare Stoffe ab, und explodieren mit letzteren gemengt beim Reiben, Stofsen oder Schlagen. Mit Salzsäure entwickeln sie beim Erwärmen Chlor (b), in der Glühhitze geben sie Sauerstoff ab und ein Chlormetall bleibt zurück (c).

a. $6KOH$	$+$	$3Cl^2$	$=$	$5KCl$	$+$	$KClO^3$	$+$	$3H^2O$
Kaliumhydroxyd		Chlor		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Chlors. Kalium (Kaliumchlorat)		Wasser

b. $KClO^3$	$+$	$6HCl$	$=$	KCl	$+$	$3Cl^2$	$+$	$3H^2O$
Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Chlor		Wasser

c. $2KClO^3 = 2KCl + 3O^2$

Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Sauerstoff

Ueberchlorsäure (Perchlorsäure).

$$HClO^4 = Cl' - O'' - O'' - O'' - O'' - H' = ClO^3(OH).$$

Darstellung. Wird 1 Teil überchlorsaures Kalium (siehe unten) mit 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure destilliert, so geht Ueberchlorsäure über und saures schwefelsaures Kalium bleibt zurück.

$KClO^4 + H^2SO^4 = HClO^4 + KHSO^4$

Ueberchlors. Kalium (Kaliumperchlorat) — Schwefelsäure — Ueberchlorsäure — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)

Eigenschaften. Die Ueberchlorsäure stellt eine ölige, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, die sich allmählich zersetzt, und sehr stark oxydierend wirkt. Mit gewissen organischen Stoffen erhitzt, explodiert sie. Mit Basen bildet sie die überchlorsauren Salze, Perchlorate, die man durch vorsichtiges Erhitzen der chlorsauren Salze erhält. Erhitzt man z. B. chlorsaures Kalium, so entweicht Sauerstoff und es bildet sich zuerst überchlorsaures Kalium und Chlorkalium. Wird der Rückstand mit wenig Wasser behandelt, so bleibt ersteres Salz als schwerlöslich zurück.

$2KClO^3 = O^2 + KCl + KClO^4$

Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat) — Sauerstoff — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Ueberchlors. Kalium (Kaliumperchlorat)

Verbindungen des Chlors mit Schwefel.

Schwefelchlorür	S^2Cl^2
Schwefelchlorid	SCl^2
Schwefeltetrachlorid	SCl^4

Diese Verbindungen entstehen durch direkte Vereinigung von Schwefel und Chlor. Sie stellen gelbrote bis braunrote Flüssigkeiten dar. Das Schwefelchlorür ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel.

Brom. Br.

Atomgewicht = 80; Molekulargewicht = 160; einwertig.

Vorkommen. Das Brom findet sich in Verbindung mit Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium im Meerwasser, in manchen Sool-

quellen, in den Mutterlaugen von Mineralwässern, wie von Kreuznach, Stafsfurt etc.

Darstellung. 1) Aus den Mutterlaugen der Abraumsalze in Stafsfurt oder aus den Mutterlaugen gewisser Salinen wird durch Konzentrieren und Krystallisieren der gröfste Teil der Chlorverbindungen entfernt. Die Mutterlauge, welche die Bromverbindungen, Brommagnesium, Bromkalium, Bromnatrium etc. enthält, wird hierauf mit Braunstein (Mangansuperoxyd) und Schwefelsäure destilliert. Es entstehen schwefelsaure Salze der betreffenden Metalle und des Mangans und Brom wird frei (a). Aus den vorhandenen Chlorverbindungen wird aber auch Chlor frei (b), das sich mit den Bromverbindungen umsetzt in Chlorverbindungen und freies Brom (c); wird jedoch mehr Chlor frei, so verbindet sich dieses mit dem Brom zu Chlorbrom, welches mit dem Brom überdestilliert (d). Um das Brom von Chlorbrom zu befreien, wird dasselbe über gepulvertes Bromkalium rektifiziert; das Chlorbrom setzt sich damit um in Chlorkalium und Brom wird frei (e).

a. $$\underset{\substack{\text{Brommagnesium}\\\text{(Magnesiumbromid)}}}{Mg\,Br^2} + \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{Mn\,O^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H^2S\,O^4} =$$

$$\underset{\substack{\text{Schwefels. Magnesium}\\\text{(Magnesiumsulfat)}}}{Mg\,S\,O^4} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Manganoxydul}\\\text{(Manganosulfat)}}}{Mn\,S\,O^4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} + \underset{\text{Brom}}{Br^2}$$

b. $$\underset{\substack{\text{Chlorkalium}\\\text{(Kaliumchlorid)}}}{2\,K\,Cl} + \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{Mn\,O^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H^2S\,O^4} =$$

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures Kalium}\\\text{(Kaliumsulfat)}}}{K^2S\,O^4} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Manganoxydul}\\\text{(Manganosulfat)}}}{Mn\,S\,O^4} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

c. $$\underset{\substack{\text{Brommagnesium}\\\text{(Magnesiumbromid)}}}{Mg\,Br^2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} = \underset{\substack{\text{Chlormagnesium}\\\text{(Magnesiumchlorid)}}}{Mg\,Cl^2} + \underset{\text{Brom}}{Br^2}$$

d. $$\underset{\text{Brom}}{Br^2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} = \underset{\text{Chlorbrom}}{2\,Br\,Cl}$$

e. $$\underset{\substack{\text{Bromkalium}\\\text{(Kaliumbromid)}}}{K\,Br} + \underset{\text{Chlorbrom}}{Br\,Cl} = \underset{\substack{\text{Chlorkalium}\\\text{(Kaliumchlorid)}}}{K\,Cl} + \underset{\text{Brom}}{Br^2}$$

2) Werden bromhaltige Mutterlaugen mit dichromsaurem Kalium und Salzsäure destilliert, so entstehen entsprechende Chlorverbindungen der Metalle, Chromchlorid und Wasser und Brom wird frei (a). Man leitet die Bromdämpfe in Vorlagen, die mit Eisenfeilspähnen gefüllt sind; es bildet sich Eisenbromür (b). Wird letzteres nochmals mit dichromsaurem Kalium und Salzsäure destilliert, so bildet sich Eisenchlorür, Chlorkalium, Chromchlorid und Wasser und Brom wird frei (c).

a. $3MgBr^2 + K^2Cr^2O^7 + 14HCl =$
Brommagnesium (Magnesiumbromid) — Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$3MgCl^2 + 2KCl + Cr^2Cl^6 + 3Br^2 + 7H^2O$
Chlormagnesium (Magnesiumchlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Chromchlorid — Brom — Wasser

b. $Fe + Br^2 = FeBr^2$
Eisen — Brom — Eisenbromür

c. $3FeBr^2 + K^2Cr^2O^7 + 14HCl =$
Eisenbromür (Ferrobromid) — Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$3FeCl^2 + 2KCl + Cr^2Cl^6 + 3Br^2 + 7H^2O$
Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Chromchlorid — Brom — Wasser

Eigenschaften. 1) Das Brom stellt eine braunrote, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Flüssigkeit dar, die in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform in jedem Verhältnis, auch in ungefähr 30 Teilen Wasser löslich ist. Die wässerige Lösung scheidet bei Abkühlung Bromhydrat $Br^2 + 10H^2O$ aus. Am Lichte zersetzt sie sich, indem sich das Brom mit dem Wasserstoff des Wassers zu Bromwasserstoff verbindet, und Sauerstoff frei wird.

$2Br^2 + 2H^2O = 4HBr + O^2$
Brom — Wasser — Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid) — Sauerstoff

2) Das Brom wirkt bleichend auf organische Farbstoffe, indem es denselben Wasserstoff entzieht, damit Bromwasserstoff bildend; oft tritt es auch an die Stelle von Wasserstoff und es entstehen Bromsubstitutionen. Feuchtes Stärkemehl färbt es orangegelb.

3) In Ammoniaklösung löst sich das Brom zu Bromammonium und Stickstoff wird frei.

$3Br^2 + 8NH^3 = 6NH^4Br + N^2$
Brom — Ammoniak — Bromammonium (Ammoniumbromid) — Stickstoff

4) Brom macht aus Jodkalium Jod frei unter Bildung von Bromkalium.

$2KJ + Br^2 = 2KBr + J^2$
Jodkalium (Kaliumjodid) — Brom — Bromkalium (Kaliumbromid) — Jod

5) In wässeriger Lösung von schwefliger Säure löst sich Brom unter Bildung von Bromwasserstoff und Schwefelsäure.

$H^2SO^3 + Br^2 + H^2O = H^2SO^4 + 2HBr$
Schweflige Säure — Brom — Wasser — Schwefelsäure — Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)

6) Mit Metallen verbindet sich das Brom direkt zu Brommetallen. Konzentrierte Schwefelsäure zerlegt die Brommetalle beim Erwärmen,

indem sich ein saures schwefelsaures Salz und Bromwasserstoff bildet (a). Bromwasserstoff und Schwefelsäure zerlegen sich aber in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und freies Brom (b).

Salpetersaures Silber fällt aus Brommetalllösungen gelblichweifses Bromsilber, schwer löslich in Ammoniak (c).

Chlor scheidet aus Bromverbindungen Brom ab unter Bildung von Chlorverbindungen (d).

a. $KBr + H^2SO^4 = KHSO^4 + HBr$

Bromkalium (Kaliumbromid) — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)

b. $2HBr + H^2SO^4 = SO^2 + Br^2 + 2H^2O$

Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid) — Schwefelsäure — Schwefligsäureanhydrid — Brom — Wasser

c. $KBr + AgNO^3 = AgBr + KNO^3$

Bromkalium (Kaliumbromid) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Bromsilber (Silberbromid) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

d. $2KBr + Cl^2 = 2KCl + Br^2$

Bromkalium (Kaliumbromid) — Chlor — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Brom

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Bromum.**

1) Dunkelrotbraune, flüchtige Flüssigkeit von 2,9 bis 3,0 spez. Gew., bei gewöhnlicher Temperatur verdampfend und gelbrote Dämpfe bildend. Es löst sich in 40 Teilen Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit tief rotgelber Farbe.

2) Das Brom sei in Natronlauge klar löslich, indem sich Bromnatrium und bromsaures Natrium bildet. Eine trübe Lösung oder Abscheidung von öligen Tropfen würde Bromoform oder Bromkohlenstoff anzeigen.

$3Br^2 + 6NaOH = 5NaBr + NaBrO^3 + 3H^2O$

Brom — Natriumhydroxyd — Bromnatrium (Natriumbromid) — Bromsaures Natrium (Natriumbromat) — Wasser

3) Eine Lösung in Wasser (1 = 40) mit überschüssig gepulvertem Eisen geschüttelt, gebe eine Flüssigkeit, welche nach Zusatz von wenig Eisenchlorid und Chloroform letzteres nicht violett färbt. Wird Bromlösung mit gepulvertem Eisen geschüttelt, so bildet sich Eisenbromür, ist Jod zugegen, auch Eisenjodür (a). Kommt letzteres mit Eisenchlorid zusammen, so wird Jod ausgeschieden unter Bildung von Eisenchlorür (b); das Jod löst sich in Chloroform mit violetter Farbe.

a. $Fe + J^2 = FeJ^2$

Eisen — Jod — Eisenjodür (Ferrojodid)

b. $FeJ^2 + Fe^2Cl^6 = 3FeCl^2 + J^2$

Eisenjodür (Ferrojodid) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Jod

---

Verbindung des Broms mit Wasserstoff.

Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid).

HBr.

Molekulargewicht = 81.

Darstellung. 1) Läfst man zu amorphem Phosphor, der sich unter Wasser befindet, langsam Brom zufliefsen, so bildet sich Phosphorbromür (a), das aber durch Wasser in Bromwasserstoff und phosphorige Säure zerlegt wird (b).

a. $$\underset{\text{Phosphor}}{P^4} + \underset{\text{Brom}}{6Br^2} = \underset{\text{Phosphorbromür}}{4PBr^3}$$

b. $$\underset{\text{Phosphorbromür}}{4PBr^3} + \underset{\text{Wasser}}{12H^2O} = \underset{\text{Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)}}{12HBr} + \underset{\text{Phosphorige Säure}}{4H^3PO^3}$$

2) Bringt man krystallisiertes unterschwefligsaures Natrium, Wasser und Brom zusammen, so bildet sich schwefelsaures Natrium, Schwefel wird ausgeschieden und Bromwasserstoffgas entweicht.

$$\underset{\text{Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)}}{2(Na^2S^2O^3, 5H^2O)} + \underset{\text{Brom}}{2Br^2} =$$

$$\underset{\text{Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)}}{4HBr} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)}}{2Na^2SO^4} + \underset{\text{Schwefel}}{S^2} + \underset{\text{Wasser}}{8H^2O}$$

3) Leitet man Schwefelwasserstoff in Wasser, in welchem sich Brom verteilt befindet, so erhält man eine wässerige Lösung von Bromwasserstoff und Schwefel wird ausgeschieden.

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)}}{2H^2S} + \underset{\text{Brom}}{2Br^2} = \underset{\text{Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)}}{4HBr} + \underset{\text{Schwefel}}{S^2}$$

Eigenschaften. 1) Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, coërcibles, an der Luft weifse Nebel bildendes Gas, das sich in grofser Menge in Wasser löst; diese Lösung wird flüssige Bromwasserstoffsäure genannt. Sie stellt eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, die an der Luft allmählich braun wird, indem sich Brom ausscheidet und der Wasserstoff zu Wasser oxydiert wird.

$$\underset{\text{Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)}}{4HBr} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Brom}}{2Br^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

2) Die Bromwasserstoffsäure verhält sich gegen Metalle, Metalloxyde und Metallhydroxyde ganz analog der Chlorwasserstoffsäure.

$$2HBr + Fe = FeBr^2 + H^2$$
Bromwasserstoffsäure — Eisen — Eisenbromür (Ferrobromid) — Wasserstoff

$$HBr + KOH = KBr + H^2O$$
Bromwasserstoffsäure — Kaliumhydroxyd — Bromkalium (Kaliumbromid) — Wasser

3) Die Bromwasserstoffsäure gibt mit salpetersaurem Silber gleichwie die löslichen Brommetalle einen gelblichweifsen Niederschlag von Bromsilber.

$$HBr + AgNO^3 = AgBr + HNO^3$$
Bromwasserstoffsäure — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Bromsilber (Silberbromid) — Salpetersäure

Verbindungen des Broms mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Unterbromige Säure	$HBrO = Br(OH)$
Bromsäure	$HBrO^3 = BrO^2(OH)$.

Unterbromige Säure.

$$HBrO = Br' - O'' - H' = Br(OH).$$

Molekulargewicht = 97.

Darstellung. Schüttelt man gefälltes Quecksilberoxyd mit Bromwasser, so bildet sich Quecksilberbromid und unterbromige Säure ist in Lösung.

$$HgO + 2Br^2 + H^2O = HgBr^2 + 2HBrO$$
Quecksilberoxyd — Brom — Wasser — Quecksilberbromid — Unterbromige Säure

Eigenschaften. Die unterbromige Säure ist nur in Lösung bekannt. Sie stellt eine gelbliche Flüssigkeit dar, die stark oxydierend wirkt und beim Erhitzen sich zersetzt in Brom, Sauerstoff und Wasser (a). Mit Basen bildet sie die unterbromigsauren Salze, Hypobromite genannt (b).

a. $$4HBrO = 2Br^2 + 2H^2O + O^2$$
Unterbromige Säure — Brom — Wasser — Sauerstoff

b. $$Br^2 + 2KOH = KBrO + KBr + H^2O$$
Brom — Kaliumhydroxyd — Unterbromigsaures Kalium (Kaliumhypobromit) — Bromkalium (Kaliumbromid) — Wasser

Bromsäure.

$$HBrO^3 = Br' - O'' - O'' - O'' - H' = BrO^2(OH).$$

Molekulargewicht = 129.

Darstellung. 1) Leitet man Chlor in wässerige Bromlösung, so bildet sich Bromsäure und Chlorwasserstoffsäure.

$5Cl^2$	$+$	Br^2	$+$	$6H^2O$	$=$	$2HBrO^3$	$+$	$10HCl$
Chlor		Brom		Wasser		Bromsäure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2) Wird Brom in konzentrierte Kalilauge eingetragen, so entsteht bromsaures Kalium und Bromkalium (a). Nach dem Eindampfen der Lösung krystallisiert bromsaures Kalium heraus. Wird die Lösung desselben mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich Kieselfluorkalium aus, und Bromsäure ist in Lösung (b).

a. $6KOH$	$+$	$3Br^2$	$=$	$5KBr$	$+$	$KBrO^3$	$+$	$3H^2O$
Kaliumhydroxyd		Brom		Bromkalium (Kaliumbromid)		Bromsaures Kalium (Kaliumbromat)		Wasser

b. $2KBrO^3$	$+$	H^2SiFl^6	$=$	K^2SiFl^6	$+$	$2HBrO^3$
Bromsaures Kalium (Kaliumbromat)		Kieselfluorwasserstoff (Wasserstoffsilicofluorid)		Kieselfluorkalium (Kaliumsilicofluorid)		Bromsäure

3) Trägt man in eine Lösung von chlorsaurem Kalium Brom ein, so entsteht bromsaures Kalium und Chlor entweicht. Aus der Lösung des bromsauren Kaliums wird wie bei Nr. 2 die Bromsäure in Freiheit gesetzt.

$2KClO^3$	$+$	Br^2	$=$	$2KBrO^3$	$+$	Cl^2
Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)		Brom		Bromsaures Kalium (Kaliumbromat)		Chlor

4) Läßt man Brom auf bromsaures Silber einwirken, so entsteht Bromsilber und Bromsäure wird frei.

$5AgBrO^3$	$+$	$3Br^2$	$+$	$3H^2O$	$=$	$5AgBr$	$+$	$6HBrO^3$
Bromsaures Silber (Silberbromat)		Brom		Wasser		Bromsilber (Silberbromid)		Bromsäure

Eigenschaften. 1) Die Bromsäure kann nur in Lösung dargestellt werden. Sie wirkt kräftig oxydierend. Stärker erhitzt zerfällt sie in Brom, Wasser und Sauerstoff.

$4HBrO^3$	$=$	$2Br^2$	$+$	$2H^2O$	$+$	$5O^2$
Bromsäure		Brom		Wasser		Sauerstoff

2) Mit Schwefelwasserstoff zerfällt sie in Brom, Wasser und Schwefel (a); mit Schwefligsäureanhydrid in Brom und Schwefelsäure (b).

a) $4HBrO^3$	$+$	$10H^2S$	$=$	$2Br^2$	$+$	$12H^2O$	$+$	$5S^2$
Bromsäure		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Brom		Wasser		Schwefel

b. $2HBrO^3$	$+$	$5SO^2$	$+$	$4H^2O$	$=$	Br^2	$+$	$5H^2SO^4$
Bromsäure		Schwefligsäureanhydrid		Wasser		Brom		Schwefelsäure

3) Sie ist eine einbasische Säure, und ihre Salze, Bromate genannt, entstehen neben Brommetallen beim Auflösen von Brom in

den Hydroxydlösungen der Alkalimetalle (a) oder beim Fällen eines löslichen bromsauren Salzes mit einer Metallsalzlösung (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung der Bromsäure Nr. 2 a.*

b. $NaBrO^3 + AgNO^3 = AgBrO^3 + NaNO^3$

Bromsaures Natrium (Natriumbromat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Bromsaures Silber (Silberbromat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Jod. J.

Atomgewicht = 127; Molekulargewicht = 254; einwertig.

Vorkommen. Das Jod findet sich an Natrium und Magnesium gebunden im Meerwasser, in allen Seepflanzen und vielen Seetieren; ferner in vielen Mineralwässern, so in der Adelheidsquelle zu Heilbronn, in den Mineralwässern von Ems, Kissingen, Soden, Wiesbaden, Hall u. s. w. Auch in Chilisalpeter, den Steinkohlen, in Mineralien finden sich Jodverbindungen.

Darstellung. 1) Aus der Asche von Seepflanzen (Kelp oder Varec), welche Jodkalium, Jodnatrium und Jodmagnesium enthält, stellt man Jod dar, indem man die Asche auslaugt, die Jodlauge durch wiederholtes Eindampfen und Erkaltenlassen von den schwerer löslichen Salzen befreit, und die Mutterlauge, welche die leicht löslichen Jodverbindungen enthält, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure destilliert. Es entstehen schwefelsaure Salze und Jod wird frei.

$2NaJ + MnO^2 + 3H^2SO^4 =$

Jodnatrium (Natriumjodid) — Mangansuperoxyd — Schwefelsäure

$MnSO^4 + 2NaHSO^4 + J^2 + 2H^2O$

Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat) — Jod — Wasser

2) Wird in die Jodlauge vorsichtig Chlor eingeleitet, so entstehen Chlorverbindungen und Jod wird frei.

$2NaJ + Cl^2 = 2NaCl + J^2$

Jodnatrium (Natriumjodid) — Chlor — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Jod

3) Behandelt man die mit Schwefelsäure versetzte Jodlauge mit rauchender, salpetrige Säure haltender Salpetersäure, so treibt die salpetrige Säure das Jod aus seinen Verbindungen aus, es wird Stickstoffoxyd frei, welches sogleich Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht, und schwefelsaure Salze sind im Rückstand.

$2NaJ + H^2SO^4 + N^2O^3 =$

Jodnatrium (Natriumjodid) — Schwefelsäure — Salpetrige Säure

$$Na_2SO_4 + J_2 + H_2O + 2NO$$

Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Jod — Wasser — Stickstoffoxyd

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Sauerstoff — Stickstoffdioxyd

4) Aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters (Natronsalpeter), welche das Jod hauptsächlich als jodsaures Natrium enthalten, wird Jod gewonnen, indem man Schwefligsäureanhydrid einleitet. Es wird dadurch aus den jodsauren Salzen das Jod abgeschieden und Schwefelsäure und saure schwefelsaure Salze gebildet (a). Nachdem das Jod entfernt, leitet man Chlor in die Flüssigkeit, um auch das Jod der Jodmetalle abzuscheiden (b).

a. $$2NaJO_3 + 5SO_2 + 4H_2O =$$

Jodsaures Natrium (Natriumjodat) — Schwefligsäureanhydrid — Wasser

$$J_2 + 3H_2SO_4 + 2NaHSO_4$$

Jod — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat)

b. *Formel siehe oben Nr. 2.*

5) Versetzt man die Mutterlauge des Chilisalpeters mit Schwefelsäure und einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupfer, so wird alles Jod als Kupferjodür gefällt, und saures schwefelsaures Natrium und schwefelsaures Eisenoxyd ist in Lösung (a). Aus dem Kupferjodür gewinnt man das Jod, indem man es mit Mangansuperoxyd glüht; es entsteht Manganoxyduloxyd, Kupferoxyd und Jod wird frei (b), oder man erhitzt das Kupferjodür mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure; es bildet sich schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Kupfer, Wasser und Jod wird frei (c).

a. $$2NaJO_3 + 2CuSO_4 + 14FeSO_4 + 7H_2SO_4 =$$

Jodsaures Natrium (Natriumjodat) — Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat) — Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Schwefelsäure

$$2NaHSO_4 + 7Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O + Cu_2J_2$$

Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat) — Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Wasser — Kupferjodür

b. $$Cu_2J_2 + 3MnO_2 = Mn_3O_4 + 2CuO + J_2$$

Kupferjodür — Mangansuperoxyd — Manganoxyduloxyd — Kupferoxyd — Jod

c. $$Cu_2J_2 + 2MnO_2 + 4H_2SO_4 =$$

Kupferjodür — Mangansuperoxyd — Schwefelsäure

$$2CuSO_4 + 2MnSO_4 + J_2 + 4H_2O$$

Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat) — Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Jod — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von Jodum.

1) Das Jod stellt schwarzgraue, metallisch glänzende, krystallinische, trockene, rhombische Tafeln oder Blättchen von eigentümlichem Geruche dar, welche beim Erhitzen violette Dämpfe bilden, Stärkelösung blau färben, in etwa 5000 Teilen Wasser, in 10 Teilen Weingeist mit brauner Farbe löslich sind. Von Aether und Jodkaliumlösung wird es mit brauner Farbe, von Chloroform und Benzol mit violetter Farbe reichlich gelöst.

2) Es mufs in der Wärme vollkommen flüchtig sein.

3) Werden 0,5 gr Jod mit 20 ccm Wasser geschüttelt, filtriert und mit schwefligsaurem Natrium bis zur Entfärbung versetzt, so bildet sich Jodwasserstoff und schwefelsaures Natrium.

J^2	+	Na^2SO^3	+	H^2O	=	$2HJ$	+	Na^2SO^4
Jod		Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)		Wasser		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Ein Teil des entfärbten Filtrats wird mit einem Körnchen schwefelsauren Eisenoxyduls, einem Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge versetzt und gelinde erwärmt. Nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure darf sich die Flüssigkeit nicht blau färben.

Enthält das Jod Cyanjod, so setzt sich dieses mit dem schwefligsauren Natrium und Wasser um in Jodwasserstoff, Cyanwasserstoff und schwefelsaures Natrium (a). Cyanwasserstoff und Natriumhydroxyd bilden Cyannatrium und Wasser (b). Das Cyannatrium wird durch schwefelsaures Eisenoxydul in Ferrocyannatrium und schwefelsaures Natrium verwandelt (c) und ersteres gibt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag von Ferrocyaneisen (Berlinerblau) (d).

Die schliefsliche Uebersättigung mit Salzsäure hat nur den Zweck, das aus dem überschüssig zugesetzten Eisensalze gefällte Eisenoxyduloxyd aufzulösen und den blauen Niederschlag erkennbar zu machen.

a.	$J(CN)$	+	Na^2SO^3	+	H^2O	=	HJ	+	$H(CN)$	+	Na^2SO^4
	Jodcyan (Cyanjodid)		Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)		Wasser		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b.	$H(CN)$	+	$NaOH$	=	$Na(CN)$	+	H^2O
	Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)		Natriumhydroxyd		Cyannatrium (Natriumcyanid)		Wasser

c.	$6Na(CN)$	+	$FeSO^4$	=	$Na^4Fe(CN)^6$	+	Na^2SO^4
	Cyannatrium (Natriumcyanid)		Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Ferrocyannatrium (Natriumferrocyanid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

d.	$3Na^4Fe(CN)^6$	+	$2Fe^2Cl^6$	=	$Fe^4[Fe(CN)^6]^3$	+	$12NaCl$
	Ferrocyannatrium (Natriumferrocyanid)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Ferrocyaneisen		Chlornatrium (Natriumchlorid)

Ein anderer Teil des entfärbten Filtrats wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt, mit salpetersaurem Silber im Ueberschusse ausgefällt, das Jodsilber abfiltriert, und das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt. Es darf nur eine Trübung, aber kein Niederschlag entstehen.

Enthält das Jod Chlorjod, so setzt sich dieses mit dem schwefligsauren Natrium und Wasser um in Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff und schwefelsaures Natrium (a). Wird nun mit Ammoniak übersättigt, so entsteht Chlorammonium und Jodammonium (b). Auf Zusatz von salpetersaurem Silber wird Chlorsilber und Jodsilber gebildet (c). Ersteres bleibt im Ammoniak gelöst, letzteres scheidet sich aus. Wird das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt, so scheidet sich das Chlorsilber aus.

a. $JCl + Na^2SO^3 + H^2O = HJ + HCl + Na^2SO^4$

JCl	Na^2SO^3	H^2O	HJ	HCl	Na^2SO^4
Chlorjod	Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)	Wasser	Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b. $HJ + HCl + 2NH^3 = NH^4J + NH^4Cl$

HJ	HCl	$2NH^3$	NH^4J	NH^4Cl
Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Ammoniak	Jodammonium (Ammoniumjodid)	Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

c. $NH^4J + NH^4Cl + 2AgNO^3 =$

NH^4J	NH^4Cl	$2AgNO^3$
Jodammonium (Ammoniumjodid)	Chlorammonium (Ammoniumchlorid)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)

$AgJ + AgCl + 2(NH^4)NO^3$

AgJ	$AgCl$	$2(NH^4)NO^3$
Jodsilber (Silberjodid)	Chlorsilber (Silberchlorid)	Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

4) Um das Jod auf fremde Beimengungen und Feuchtigkeit zu prüfen, löse man 0,2 gr Jod mit Hilfe von 0,5 gr Jodkalium in 50 ccm Wasser, setze etwas Stärkelösung hinzu und dann so viel von der $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsauren Natriumlösung, bis die Flüssigkeit farblos geworden. Das unterschwefligsaure Natrium setzt sich mit dem Jod um in Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium. Der Zusatz von Stärkelösung hat den Zweck, den Uebergang zur Entfärbung deutlicher zu machen.

$2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O) + J^2 = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O$

$2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	J^2	$2NaJ$	$Na^2S^4O^6$	$10H^2O$
Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) (2 . 248)	Jod (2 . 127)	Jodnatrium (Natriumjodid)	Tetrathionsaures Natrium (Natriumtetrathionat)	Wasser

1 Atom Jod = 127 Teile bedarf zur Entfärbung 1 Molekül = 248 Teile unterschwefligsaures Natrium. Die $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaure Natriumlösung enthält in 1 Liter 24,8 gr des Salzes gelöst; 1 ccm dieser Lösung enthält 0,0248 gr unterschwefligsaures Natrium und entspricht 0,0127 gr Jod. 0,2 gr Jod sollen zur Entfärbung 15,5 bis 15,7 ccm der Normallösung brauchen und müssen demnach enthalten:

$15,5 \times 0,0127 = 0,196$ gr bis
$15,7 \times 0,0127 = 0,199$ gr reinen Jods.

In 100 gr Jod müssen daher enthalten sein:

$500 \times 0,196 = 98$ gr bis
$500 \times 0,199 = 98,5$ gr reinen Jods.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von Jodum.

1) Es stellt rhomboidische, meist blättchenförmige, metallisch glänzende, schwarzgraue, ganz trockene Krystalle dar, die sich in Wasser wenig, in Weingeist und Aether mit brauner, in Chloroform mit purpurner Farbe vollständig lösen, und beim Erhitzen sich vollkommen verflüchtigen sollen.

2) Es sei nicht mit Wasser genetzt. Man erkennt dieses, indem man fein zerriebenes Jod zwischen Fliefspapier prefst; es darf letzteres nicht feucht werden.

Verbindung des Jods mit Wasserstoff.

Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid).

HJ.

Molekulargewicht = 128.

Darstellung. Wird ein Gemenge von amorphem Phosphor,

Wasser und Jod erwärmt, so bildet sich phosphorige Säure und Jodwasserstoffgas entweicht.

$6J^2$	+	P^4	+	$12H^2O$	=	$12HJ$	+	$4H^3PO^3$
Jod		Phosphor		Wasser		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Phosphorige Säure

2) Bringt man 1 Teil Phosphor und 14 Teile Jodkalium mit wenig Wasser in einen Kolben, setzt allmählich 20 Teile Jod hinzu und erwärmt, so entweicht Jodwasserstoff unter Bildung von saurem phosphorsaurem Kalium.

P^4	+	$8KJ$	+	$10J^2$	+	$16H^2O$	=	$28HJ$	+	$4K^2HPO^4$
Phosphor		Jodkalium (Kaliumjodid)		Jod		Wasser		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Einfachsaures phosphorsaures Kalium (Dikaliumhydrophosphat)

3) Eine wässerige Lösung von Jodwasserstoff, die Jodwasserstoffsäure, erhält man durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in Wasser, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welchem sich fein gepulvertes Jod suspendiert befindet.

$2J^2$	+	$2H^2S$	=	$4HJ$	+	S^2
Jod		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Schwefel

Eigenschaften. 1) Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, erstickend riechendes, coërcibles Gas, das an der Luft weiſse Nebel bildet. Er läſst sich nicht analog dem Chlorwasserstoff darstellen, indem eine Jodverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure wohl Jodwasserstoff liefert (a), dieser sich aber mit der Schwefelsäure umsetzt in Wasser, Schwefligsäureanhydrid und freies Jod (b).

a. $2NaJ$	+	$2H^2SO^4$	=	$2NaHSO^4$	+	$2HJ$
Jodnatrium (Natriumjodid)		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat)		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

b. $2HJ$	+	H^2SO^4	=	$2H^2O$	+	SO^2	+	J^2
Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Schwefelsäure		Wasser		Schwefligsäureanhydrid		Jod

2) Die Jodwasserstoffsäure stellt eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit dar, die an der Luft raucht, und sich allmählich bräunt, indem der Wasserstoff zu Wasser oxydiert und Jod ausgeschieden wird.

$4HJ$	+	O^2	=	$2H^2O$	+	$2J^2$
Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Sauerstoff		Wasser		Jod

3) Die Jodwasserstoffsäure verhält sich gegen Metalle, Metalloxyde und Hydroxyde ganz analog der Chlorwasserstoffsäure (siehe Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure Nr. 2 Seite 111).

4) Die Jodwasserstoffsäure gibt mit salpetersaurem Silber einen blafsgelben Niederschlag von Jodsilber, der sich in Ammoniak nicht löst.

$$\underset{\text{Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)}}{HJ} + \underset{\text{Salpetersaures Silber (Silbernitrat)}}{AgNO^3} = \underset{\text{Jodsilber (Silberjodid)}}{AgJ} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO^3}$$

Verbindungen des Jods mit Sauerstoff.

Jodsäureanhydrid	$J^2O^5 = \left.\begin{matrix} JO^2 \\ JO^2 \end{matrix}\right\} O$
Jodsäure	$HJO^3 = JO^2(OH)$
Ueberjodsäure	$H^5JO^6 = JO^3(OH) + 2H^2O$

Jodsäureanhydrid (Jodpentoxyd).

$$J^2O^5 = \begin{matrix} J'-O''-O'' \\ J'-O''-O'' \end{matrix}\!\!>O'' = \left.\begin{matrix} JO^2 \\ JO^2 \end{matrix}\right\} O$$

Darstellung. Erhitzt man Jodsäure auf 180⁰, so bleibt ein weifses Pulver von Jodsäureanhydrid zurück, und Wasser entweicht.

$$\underset{\text{Jodsäure}}{2HJO^3} = \underset{\text{Jodsäureanhydrid}}{J^2O^5} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Jodsäure.

$$HJO^3 = J'-O''-O''-O''-H' = JO^2(OH).$$

Molekulargewicht = 176.

Darstellung. 1) Wird Jod mit rauchender Salpetersäure gekocht, bis keine roten Dämpfe von Stickstoffdioxyd mehr entweichen, so löst sich Jod als Jodsäure auf, die nach Konzentrierung der Lösung krystallisiert.

$$\underset{\text{Jod}}{3J^2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{10HNO^3} =$$

$$\underset{\text{Jodsäure}}{6HJO^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{10NO}$$

$$\underset{\text{Sauerstoff der Luft.}}{5O^2} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{10NO^2}$$

2) Bringt man in eine warme Lösung von chlorsaurem Kalium Jod und setzt einige Tropfen Salpetersäure zu, so wird Chlor frei, und beim Erkalten scheidet sich jodsaures Kalium aus (a). Wird letzteres in heifsem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten

kochenden Lösung von Chlorbaryum versetzt, so scheidet sich chlorsaures Baryum aus (b). Dieses wird in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei Jodsäure sich auflöst und schwefelsaures Baryum sich ausscheidet (c). Durch Eindampfen des Filtrats bei niedriger Temperatur erhält man die Jodsäure krystallisiert.

a.	$2KClO^3$	+	J^2	=	$2KJO^3$	+	Cl^2
	Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)		Jod		Jodsaures Kalium (Kaliumjodat)		Chlor
b.	$2KJO^3$	+	$BaCl^2$	=	$2KCl$	+	$Ba(JO^3)^2$
	Jodsaures Kalium (Kaliumjodat)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Jodsaures Baryum (Baryumjodat)
c.	$Ba(JO^3)^2$	+	H^2SO^4	=	$BaSO^4$	+	$2HJO^3$
	Jodsaures Baryum (Baryumjodat)		Schwefelsäure		Schwefels. Baryum (Baryumsulfat)		Jodsäure

3) Leitet man Chlorgas in Wasser, in welchem sich Jod fein verteilt befindet, so bildet sich Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure.

J^2	+	$5Cl^2$	+	$6H^2O$	=	$10HCl$	+	$2HJO^3$
Jod		Chlor		Wasser		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Jodsäure

E i g e n s c h a f t e n. 1) Die Jodsäure krystallisiert in weifsen, rhombischen Säulen. Bei Erhitzen auf 180° zerfällt sie in Jodsäureanhydrid und Wasser (a); bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Wasser, Jod und Sauerstoff (b).

a. *Formel siehe bei Jodsäureanhydrid.*

b.	$4HJO^3$	=	$2H^2O$	+	$2J^2$	+	$5O^2$
	Jodsäure		Wasser		Jod		Sauerstoff

2) Die Jodsäure verbindet sich mit Metallen zu jodsauren Salzen, Jodate genannt. Sie entstehen beim Auflösen von Jod in Lösungen von Hydroxyden der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle neben Jodmetallen (a); die schwerlöslichen Salze entstehen durch Doppelzersetzung (b).

a.	$6KOH$	+	$3J^2$	=	$5KJ$	+	KJO^3	+	$3H^2O$
	Kaliumhydroxyd		Jod		Jodkalium (Kaliumjodid)		Jodsaures Kalium (Kaliumjodat)		Wasser

b. *Formel siehe bei der Darstellung der Jodsäure Nr. 2 b.*

3) Wird Jodsäure oder die mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines jodsauren Salzes mit einem Reduktionsmittel wie Schwefligsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff, schwefelsaures Eisenoxydul etc. zusammengebracht, so wird Jod frei.

$2HJO^3$	+	$4H^2O$	+	$5SO^2$	=	$5H^2SO^4$	+	J^2
Jodsäure		Wasser		Schwefligsäureanhydrid		Schwefelsäure		Jod

4) Die jodsauren Salze zerfallen beim Erhitzen in Jodmetall und Sauerstoff (a) oder in Metalloxyd, Jod und Sauerstoff (b).

a.	$2KJO^3$ Jodsaures Kalium (Kaliumjodat)	$=$	$2KJ$ Jodkalium (Kaliumjodid)	$+$	$3O^2$ Sauerstoff

b.	$2Ba(JO^3)^2$ Jodsaures Baryum (Baryumjodat)	$=$	$2BaO$ Baryumoxyd	$+$	$2J^2$ Jod	$+$	$5O^2$ Sauerstoff

5) Wird ein Gemenge eines jodsauren Salzes und Jodmetall mit einer Säure versetzt, so wird aus dem Jodmetall Jodwasserstoff (a) und aus dem jodsauren Salze Jodsäure frei (b). Jodsäure und Jodwasserstoff zerlegen sich aber in Jod und Wasser (c).

a.	KJ Jodkalium (Kaliumjodid)	$+$	H^2SO^4 Schwefelsäure	$=$	$KHSO^4$ Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)	$+$	HJ Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)
b.	KJO^3 Jodsaures Kalium (Kaliumjodat)	$+$	H^2SO^4 Schwefelsäure	$=$	$KHSO^4$ Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)	$+$	HJO^3 Jodsäure
c.	$5HJ$ Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)	$+$	HJO^3 Jodsäure	$=$	$3J^2$ Jod	$+$	$3H^2O$ Wasser

Ueberjodsäure (Perjodsäure).

$$H^5JO^6 = (OH)^2JO(OH)^3$$

Darstellung. Läfst man Jod auf wässerige Ueberchlorsäure einwirken, so bildet sich Ueberjodsäure und Chlor wird frei.

J^2 Jod	$+$	$2HClO^4$ Ueberchlorsäure	$+$	$4H^2O$ Wasser	$=$	$2H^5JO^6$ Ueberjodsäure	$+$	Cl^2 Chlor

Eigenschaften. 1) Die Ueberjodsäure bildet farblose Prismen, die beim Erhitzen in Wasser, Sauerstoff und Jodsäureanhydrid zerfallen (a); letzteres zerfällt bei noch stärkerer Erhitzung in Jod und Sauerstoff (b).

a.	$2H^5JO^6$ Ueberjodsäure	$=$	$5H^2O$ Wasser	$+$	J^2O^5 Jodsäureanhydrid	$+$	O^2 Sauerstoff

b.	$2J^2O^5$ Jodsäureanhydrid	$=$	$2J^2$ Jod	$+$	$5O^2$ Sauerstoff

2) Die Ueberjodsäure bildet neutrale Salze, in welchen 2 Atome Wasserstoff und basische Salze, in denen alle Wasserstoffe durch Metallatome vertreten sind (a). Die überjodsauren Salze, Perjodate genannt, entstehen aus den jodsauren Salzen durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von jodsaurem Salz und Hydroxyd (b).

a. $(NaO)^2H^3JO^4 = JO\begin{matrix}(ONa)^2\\(OH)^3\end{matrix}$ — Neutrales überjods.Natrium (Natriumperjodat)

$(AgO)^5JO$ — Basisch überjodsaures Silber (Basisch. Silberperjodat)

b. $Cl^2 + NaJO^3 + 3NaOH = (NaO)^2H^3JO^4 + 2NaCl$

Chlor — Jodsaures Natrium (Natriumjodat) — Natriumhydroxyd — Ueberjodsaures Natrium (Natriumperjodat) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

Verbindungen des Jods mit Chlor.

Es sind zwei Verbindungen bekannt, nämlich

Einfach Chlorjod ClJ und
Dreifach Chlorjod Cl^3J.

Beide Verbindungen bilden sich beim Ueberleiten von Chlor über trockenes Jod. Erstere stellt eine ölige, rotbraune Flüssigkeit, letztere gelbe Krystalle dar.

Fluor. Fl.

Atomgewicht = 19; einwertig.

Vorkommen. Das Fluor findet sich hauptsächlich an Calcium gebunden als Fluorcalcium (Flufsspath, $CaFl^2$), dann an Natrium und Aluminium gebunden als Kryolith, $6NaFl, Al^2Fl^6$. Auch ist es in geringer Menge in den Knochen und dem Email der Zähne etc. enthalten.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ist es noch nicht dargestellt worden. Es stellt ein Gas dar, das Glas ätzt und sich mit Metallen zu Fluoriden verbindet. Mit Sauerstoff verbindet sich das Fluor nicht.

Verbindung des Fluor mit Wasserstoff.

Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid).

HFl.

Molekulargewicht = 20.

Darstellung. 1) Wird Flufsspath (Fluorcalcium) mit Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Fluorwasserstoffgas und schwefelsaures Calcium ist im Rückstand.

$$CaFl^2 + H^2SO^4 = 2HFl + CaSO^4$$

Fluorcalcium (Calciumfluorid) — Schwefelsäure — Fluorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Schwefels. Calcium (Calciumsulfat)

2) Wird Kryolith (Fluoraluminium-Natrium) mit Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich schwefelsaures Aluminium-Natrium und schwefelsaures Natrium, während Fluorwasserstoffgas entweicht.

$$Na^6Al^2Fl^{12} + 6H^2SO^4 =$$
Fluoraluminium-Natrium; Schwefelsäure

$$Na^2Al^2(SO^4)^4 + 2Na^2SO^4 + 12HFl$$
Schwefelsaures Aluminium-Natrium (Natriumalaun); Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat); Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid)

Eigenschaften. 1) Das Fluorwasserstoffgas verdichtet sich beim Abkühlen zu einer farblosen, stark sauer schmeckenden Flüssigkeit, die an der Luft raucht. In Wasser ist das Gas in grofser Menge löslich, und diese Lösung führt den Namen Fluorwasserstoffsäure oder Flufssäure. Das Gas sowohl wie die Flufssäure ätzt Glas, indem es sich mit der Kieselsäure des Glases in gasförmiges Fluorsilicium und Wasser umsetzt.

$$SiO^2 + 4HFl = SiFl^4 + 2H^2O$$
Kieselsäureanhydrid (Siliciumdioxyd); Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid); Fluorsilicium (Siliciumfluorid); Wasser

2) Gegen Metalle, Metalloxyde oder Hydroxyde verhält sich die Flufssäure analog der Chlorwasserstoffsäure.

$$HFl + KOH = KFl + H^2O$$
Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid); Kaliumhydroxyd; Fluorkalium (Kaliumfluorid); Wasser

3) Wird eine Fluorverbindung z. B. Fluorcalcium mit Schwefelsäure und Kieselsäure erhitzt, so entwickelt sich gasförmiges Fluorsilicium unter Bildung von schwefelsaurem Calcium und Wasser (a). Wird dieses Gas in Wasser geleitet, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus und Kieselfluorwasserstoffsäure bleibt gelöst (b).

a. $$2CaFl^2 + SiO^2 + 2H^2SO^4 =$$
Fluorcalcium (Calciumfluorid); Kieselsäureanhydrid (Siliciumdioxyd); Schwefelsäure

$$SiFl^4 + 2CaSO^4 + 2H^2O$$
Fluorsilicium (Siliciumfluorid); Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat); Wasser

b. $$3SiFl^4 + 4H^2O = Si(OH)^4 + 2H^2SiFl^6$$
Fluorsilicium (Siliciumfluorid); Wasser; Kieselsäure; Kieselfluorwasserstoff (Wasserstoffsilicofluorid)

Phosphor. P.

Atomgewicht = 31; Molekulargewicht = 124; drei- und fünfwertig.

Vorkommen. Der Phosphor findet sich im freien Zustande

dern meist mit Sauerstoff und Metallen verbunden in Form phorsauren Salzen, und zwar vorzüglich als phosphorsaures n den Knochen, sowie in den Mineralien Apatit und Phosphorit, phorsaure Thonerde im Wawellit, als phosphorsaures Eisen- Vivianit etc. In den meisten Pflanzensäften, im Harn fleisch- ... er Tiere, sowie in der Milch sind phosphorsaure Salze gelöst.

Darstellung. Weifsgebrannte Knochen, welche zum gröfsten Teile aus neutralem phosphorsaurem Calcium bestehen, werden mit verdünnter Schwefelsäure digeriert. Es löst sich saures phosphorsaures Calcium auf, und schwefelsaures Calcium ist im Rückstand (a). Wird die Lösung mit Kohle eingedampft und der Rückstand schwach geglüht, so entweicht Wasser und es bildet sich metaphosphorsaures Calcium (b), das bei stärkerem Glühen durch die Kohle zerlegt wird in neutrales phosphorsaures Calcium und Phosphor (c). Die entweichenden Phosphordämpfe werden unter Wasser geleitet, wo sie sich verdichten.

a. $Ca^3(PO^4)^2 + 2H^2SO^4 = CaH^4(PO^4)^2 + 2CaSO^4$

$Ca^3(PO^4)^2$	$2H^2SO^4$	$CaH^4(PO^4)^2$	$2CaSO^4$
Neutrales phosphors. Calcium (Calciumorthophosphat)	Schwefelsäure	Saures phosphors. Calcium (Calciumhydrophosphat)	Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)

b. $CaH^4(PO^4)^2 = Ca(PO^3)^2 + 2H^2O$

$CaH^4(PO^4)^2$	$Ca(PO^3)^2$	$2H^2O$
Saures phosphorsaures Calcium (Calciumhydrophosphat)	Metaphosphorsaures Calcium (Calciummetaphosphat)	Wasser

c. $3Ca(PO^3)^2 + 10C = P^4 + Ca^3(PO^4)^2 + 10CO$

$3Ca(PO^3)^2$	$10C$	P^4	$Ca^3(PO^4)^2$	$10CO$
Metaphosphorsaures Calcium (Calciummetaphosphat)	Kohlenstoff	Phosphor	Neutrales phosphors. Calcium (Calciumorthophosphat)	Kohlenoxyd

Eigenschaften. Der Phosphor stellt frisch dargestellt einen nahezu farblosen, wachsglänzenden, in der Kälte brüchigen, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweichen, giftigen Körper dar, der in feuchter Luft und beim Reiben leuchtet, erhitzt schmilzt, und sich bei 60° entzündet. Auch durch Reiben entzündet er sich, besonders wenn er sich in fein verteiltem Zustande befindet. In Wasser ist er nur wenig, leichter in Alkohol, Aether und fetten und ätherischen Oelen, am besten in Schwefelkohlenstoff löslich. Durch die Einwirkung des Lichtes und beim Erhitzen auf 240 bis 250° in einer sauertofffreien Atmosphäre geht er in roten, amorphen Phosphor über. Dieser ist nicht giftig, löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und entzündet sich beim Reiben nicht. Ueber 260° erhitzt, geht er wieder in gewöhnlichen Phosphor über.

In Salpetersäure und Königswasser löst sich der Phosphor zu Phosphorsäure; mit ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden gekocht, bildet sich unterphosphorigsaures Salz und Phosphorwasserstoff entweicht (siehe weiter unten).

Deutsche Pharmac. **Phosphorus.**

Weifse oder gelbliche, wachsglänzende, durchscheinende, cylindrische Stücke Der Phosphor schmilzt unter Wasser bei 44°, raucht an der Luft unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruchs, entzündet sich leicht und leuchtet im Dunkeln. Bei längerer Aufbewahrung wird er rot, bisweilen auch schwarz. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwerer in fetten und ätherischen Oelen, wenig in Weingeist und Aether.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Unterphosphorige Säure $H^3PO^2 = P^vO \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ OH \end{matrix} \right.$

Phosphorigsäureanhydrid $P^2O^3 = \begin{matrix} P'''O \\ P'''O \end{matrix} \left\{ O \right.$

Phosphorige Säure $H^3PO^3 = P^vO \left\{ \begin{matrix} H \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$

Phosphorsäureanhydrid $P^2O^5 = \begin{matrix} OP^vO \\ OP^vO \end{matrix} \left\{ O \right.$

Phosphorsäure $H^3PO^4 = P^vO \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$

Unterphosphorige Säure.

$$H^3PO^2 = O''{=}P^v \begin{cases} H' \\ H' \\ O''-H' \end{cases} = P^vO \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ OH \end{matrix} \right.$$

Molekulargewicht = 66.

Darstellung. Kocht man Phosphor mit einer konzentrierten Lösung von Baryumhydroxyd, so löst sich unterphosphorigsaures Baryum auf und selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff entweicht (a). Wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich schwefelsaures Baryum aus, und unterphosphorige Säure ist in Lösung, welche durch Abdampfen konzentriert wird (b).

a. $\underset{\text{Baryumhydroxyd}}{3Ba(OH)^2} + \underset{\text{Phosphor}}{2P^4} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O} =$

$\underset{\text{Unterphosphorigs. Baryum (Baryumhypophosphit)}}{3Ba(H^2PO^2)^2} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{2H^3P}$

b. $\underset{\text{Unterphosphorigsaures Baryum (Baryumhypophosphit)}}{Ba(H^2PO^2)^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)}}{BaSO^4} + \underset{\text{Unterphosphorige Säure}}{2H^3PO^2}$

Eigenschaften. 1) Die unterphosphorige Säure stellt eine syrupartige Flüssigkeit dar, die stärker erhitzt in Phosphorsäure und nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff zerfällt.

$$\underset{\text{Unterphosphorige Säure}}{2H^3PO^2} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{H^3PO^4} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{H^3P}$$

2) Sie ist ein kräftiges Reduktionsmittel, und scheidet aus Lösungen edler Metalle die Metalle ab.

$$\underset{\text{Salpetersaures Silber (Silbernitrat)}}{4AgNO^3} + \underset{\text{Unterphosphorige Säure}}{H^3PO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} =$$

$$\underset{\text{Silber}}{2Ag^2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO^3} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{H^3PO^4}$$

3) Die unterphosphorige Säure besitzt nur 1 Atom Wasserstoff, welches durch Metall vertreten werden kann, ist also monohydrisch, und bildet nur 1 Reihe von Salzen, welche Hypophosphite genannt werden.

$$\underset{\text{Unterphosphorigsaures Kalium (Kaliumhypophosphit)}}{KH^2PO^2} = PO\left\{\begin{matrix}H\\H\\OK\end{matrix}\right.$$

$$\underset{\text{Unterphosphorigsaures Barym (Barymhypophosphit)}}{Ba(H^2PO^2)^2} = \begin{matrix}PO\left\{\begin{matrix}H\\H\\O\end{matrix}\right.\\ PO\left\{\begin{matrix}O\\H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix} Ba$$

4) Werden Lösungen der unterphosphorigsauren Salze gekocht, so nehmen sie Sauerstoff auf und es entstehen phosphorsaure Salze.

$$\underset{\text{Unterphosphorigsaures Kalium (Kaliumhypophosphit)}}{KH^2PO^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Zweifach saures phosphorsaures Kalium (Kaliumdihydrophosphat)}}{KH^2PO^4}$$

Phosphorigsäureanhydrid (Phosphortrioxyd).

$$P^2O^3 = \begin{matrix}O'' = P''' \\ O'' = P'''\end{matrix}\!\!>\!O'' = \begin{matrix}PO\\PO\end{matrix}\Big\}O$$

Moleknlargewicht = 110.

Bildung. Leitet man über erhitzten überschüssigen Phosphor einen Strom trockener Luft, so bildet sich Phosphorigsäureanhydrid.

$$\underset{\text{Phosphor}}{P^4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O^2} = \underset{\text{Phosphorigsäureanhydrid}}{2P^2O^3}$$

Eigenschaften. 1) Das Phosphorigsäureanhydrid stellt eine weifse, flockige Masse dar, welche sich an der Luft von selbst entzündet und zu Phosphorsäureanhydrid verbrennt.

$$P^2O^3 + O^2 = P^2O^5$$

Phosphorigsäure-anhydrid — Sauerstoff — Phosphorsäure-anhydrid

2) Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und löst sich in Wasser zu phosphoriger Säure.

$$P^2O^3 + 3H^2O = 2H^3PO^3$$

Phosphorigsäure-anhydrid — Wasser — Phosphorige Säure

Phosphorige Säure.

$$H^3PO^3 = O'' = P^v \begin{cases} H' \\ O'' - H' \\ O'' - H' \end{cases} = PO \begin{cases} H \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Molekulargewicht = 82.

Darstellung. 1) Läfst man Phosphor an feuchter Luft liegen, so zerfliefst er zu einer sauren Flüssigkeit, indem sich phosphorige Säure bildet.

$$P^4 + 6H^2O + 3O^2 = 4H^3PO^3$$

Phosphor — Wasser — Sauerstoff — Phosphorige Säure

2) Leitet man Chlorgas zu flüssigem Phosphor, der sich unter warmem Wasser befindet, so bildet sich Phosphorchlorür (a), das sich mit dem Wasser umsetzt in phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure (b); letztere wird beim Eindampfen der Lösung verjagt.

a. $$P^4 + 6Cl^2 = 4PCl^3$$

Phosphor — Chlor — Phosphorchlorür (Phosphortrichlorid)

b. $$PCl^3 + 3H^2O = H^3PO^3 + 3HCl$$

Phosphorchlorür (Phosphortrichlorid) — Wasser — Phosphorige Säure — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Eigenschaften. 1) Die phosphorige Säure stellt eine farblose, krystallinische Masse dar, welche an der Luft zerfliefst und bei stärkerem Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas zerfällt.

$$4H^3PO^3 = 3H^3PO^4 + H^3P$$

Phosphorige Säure — Phosphorsäure — Phosphorwasserstoff

2) Sie wirkt kräftig reduzierend und scheidet aus Silber-, Quecksilber- und Goldsalzen beim Erwärmen das betreffende Metall aus, indem sie zu Phosphorsäure wird.

$$2AgNO^3 + H^3PO^3 + H^2O = Ag^2 + H^3PO^4 + 2HNO^3$$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Phosphorige Säure — Wasser — Silber — Phosphorsäure — Salpetersäure

3) Von den 3 Atomen Wasserstoff der phosphorigen Säure sind meist nur 2 durch Metall vertretbar; sie ist daher dihydrisch und

bildet zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale, Phosphite, und saure, Hydrophosphite.

$$K^2HPO^3 = PO\begin{cases}H\\OK\\OK\end{cases} \qquad KH^2PO^3 = PO\begin{cases}H\\OH\\OK\end{cases}$$

Neutrales phosphorigsaures Kalium (Kaliumphosphit) — Saures phosphorigsaures Kalium (Kaliumhydrophosphit)

4) Die phosphorigsauren Salze wirken wie die freie phosphorige Säure reduzierend auf Gold-, Silber- und Quecksilbersalze. Aus Quecksilberchloridlösung scheiden sie Quecksilberchlorür ab.

$$2HgCl^2 + K^2HPO^3 + H^2O =$$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Phosphorigsaures Kalium (Kaliumphosphit) — Wasser

$$Hg^2Cl^2 + 2HCl + K^2HPO^4$$

Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Einfach saures phosphorsaures Kalium (Dikaliumhydrophosphat)

5) Die phosphorigsauren Salze nehmen beim Glühen Sauerstoff auf unter Entwicklung von Wasserstoffgas und verwandeln sich in pyrophosphorsaure Salze.

$$4K^2HPO^3 + O^2 = 2K^4P^2O^7 + 2H^2$$

Phosphorigsaures Kalium (Kaliumphosphit) — Sauerstoff — Pyrophosphorsaures Kalium (Kaliumpyrophosphat) — Wasserstoff

Phosphorsäureanhydrid (Phosphorpentoxyd).

$$P^2O^5 = \begin{matrix} O''=P^v\begin{matrix}\nearrow O''\\ \searrow O''\end{matrix} \\ O''=P^v\begin{matrix}\nearrow \\ \searrow O''\end{matrix}\end{matrix} = \begin{matrix}OP^vO\\OP^vO\end{matrix}\Big\}O$$

Molekulargewicht = 142.

Darstellung. Wird Phosphor in vollkommen trockner Luft verbrannt, so bildet sich Phosphorsäureanhydrid.

$$P^4 + 5O^2 = 2P^2O^5$$

Phosphor — Sauerstoff — Phosphorsäureanhydrid

Eigenschaften. Das Phosphorsäureanhydrid stellt ein amorphes, weifses sublimierbares Pulver dar, das an der Luft zerfliefst und sich in Metaphosphorsäure verwandelt. Dasselbe geschieht beim Auflösen desselben in Wasser.

$$P^2O^5 + H^2O = 2HPO^3$$

Phosphorsäureanhydrid — Wasser — Metaphosphorsäure

Phosphorsäuren.

Man unterscheidet:

Orthophosphorsäure $H^3PO^4 = PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$

Pyrophosphorsäure $H^4P^2O^7 = O\begin{cases}PO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\PO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{cases}$

Metaphosphorsäure $HPO^3 = PO\begin{cases}O\\OH\end{cases}$

Ortophosphorsäure (Trihydrophosphat).

$$H^3PO^4 = O''=P^v\begin{cases}O''-H'\\O''-H'\\O''-H'\end{cases} = PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Molekulargewicht = 98.

Darstellung. 1) Wird Phosphorsäureanhydrid in Wasser gelöst, so entsteht zuerst Metaphosphorsäure (a), beim Kochen der Lösung Orthophosphorsäure (b).

a. *Formel siehe oben bei den Eigenschaften des Phosphorsäureanhydrids.*

b. $HPO^3 + H^2O = H^3PO^4$
Metaphosphorsäure, Wasser, Orthophosphorsäure

2) Läfst man Phosphor an feuchter Luft liegen, so zerfliefst er zu einer sauren Flüssigkeit, welche phosphorige Säure und auch etwas Phosphorsäure gelöst enthält (a). Wird die Flüssigkeit mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, so verwandelt sich die phosphorige Säure in Phosphorsäure und Stickstoffdioxyd entweicht (b). Man erkennt, ob alle phosphorige Säure in Phosphorsäure übergeführt ist, indem man die verdünnte Säure mit salpetersaurer Silberlösung erhitzt. Es darf keine Ausscheidung von Silber mehr stattfinden (c). Die überschüssige Salpetersäure wird durch Abdampfen entfernt.

a. *Formel siehe bei Darstellung der phosphorigen Säure Nr. 1.*

b. $H^3PO^3 + 2HNO^3 = H^3PO^4 + H^2O + 2NO^2$
Phosphorige Säure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Wasser, Stickstoffdioxyd

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften der phosphorigen Säure Nr. 2.*

3) Wird Phosphor mit mäfsig konzentrierter Salpetersäure erhitzt, so wird Phosphorsäure und phosphorige Säure gebildet, und Stickstoffdioxyd und Stickoxyd wird frei, welch' letzteres Sauerstoff aus der Luft anzieht, und als Stickstoffdioxyd entweicht (a). Wird die Lösung konzentriert, so wird die phosphorige Säure von der noch vorhandenen

Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert (b). Zur Vertreibung der Salpetersäure wird die Lösung zur Syrupconsistenz eingedampft.

Da der Phosphor meist arsenhaltig ist, so löst sich auch das Arsen beim Behandeln mit Salpetersäure als Arsensäure auf (c). Ist wenig Salpetersäure zugegen, so kann die Arsensäure durch phosphorige Säure zu Arsen reduziert werden (d), und die Lösung wird sich beim Eindampfen trüben. Um die Phosphorsäure von Arsen zu befreien, sättigt man die von Salpetersäure befreite, verdünnte Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoffgas und läfst einige Zeit an einem warmen Orte stehen; der Schwefelwasserstoff reduziert die Arsensäure zuerst zu Arsenigsäureanhydrid unter Abscheidung von Schwefel (e) und fällt dieses dann als Schwefelarsen (f).

a. $3P + 5HNO^3 + 2H^2O =$
Phosphor, Salpetersäure, Wasser

$2H^3PO^4 + H^3PO^3 + NO^2 + 4NO$
Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Stickstoffdioxyd, Stickstoffoxyd

$2O^2 = 4NO^2$
Sauerstoff, Stickstoffdioxyd

b. *Formel siehe oben Nr. 2 b.*

c. $6As + 10HNO^3 + 4H^2O = 6H^3AsO^4 + 10NO$
Arsen, Salpetersäure, Wasser, Arsensäure, Stickstoffoxyd

$5O^2 = 10NO^2$
Sauerstoff, Stickstoffdioxyd

d. $2H^3AsO^4 + 5H^3PO^3 = 5H^3PO^4 + As^2 + 3H^2O$
Arsensäure, Phosphorige Säure, Phosphorsäure, Arsen, Wasser

e. $2H^3AsO^4 + 2H^2S = 2H^3AsO^3 + 2H^2O + S^2$
Arsensäure, Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid), Arsenige Säure, Wasser, Schwefel

f. $2H^3AsO^3 + 3H^2S = As^2S^3 + 6H^2O$
Arsenige Säure, Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid), Schwefelarsen (Arsentrisulfid), Wasser

4) Werden weifsgebrannte Knochen, die vorzüglich aus neutralem phosphorsaurem Calcium bestehen, mit verdünnter Schwefelsäure digeriert, so bildet sich schwer lösliches schwefelsaures Calcium und saures phosphorsaures Calcium geht in Lösung (a). Wird die Lösung konzentriert und mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich wiederum schwefelsaures Calcium ab, und Phosphorsäure ist in Lösung (b). Die auf diese Weise gewonnene Phosphorsäure enthält stets eine geringe Beimengung von saurem phosphorsaurem Calcium und Magnesium und schwefelsauren Salzen.

a. *Formel siehe bei Darstellung des Phosphors a.*

b. $CaH^4(PO^4)^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + 2H^3PO^4$

Saures phosphorsaures Calcium (Calciumdihydrophosphat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat) — Phosphorsäure

Eigenschaften. 1) Die Phosphorsäure stellt im konzentrierten Zustande eine syrupdicke Flüssigkeit dar; im wasserfreien Zustande bildet sie durchsichtige Krystalle, die an der Luft zerfliefsen. Ueber 200° erhitzt verwandelt sie sich in Pyrophosphorsäure (a) und diese beim Glühen in Metaphosphorsäure (b) unter Wasserabgabe.

a. $2H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7$

Phosphorsäure — Wasser — Pyrophosphorsäure

b. $H^4P^2O^7 = H^2O + 2HPO^3$

Pyrophosphorsäure — Wasser — Metaphosphorsäure

2) Die Orthophosphorsäure ist eine dreibasische Säure, und bildet 3 Reihen von Salzen, indem die 3 Atome Wasserstoff ganz oder teilweise durch Metalle vertreten werden können. Bezeichnet man mit M ein beliebiges Metall, so sind die allgemeinen Formeln ihrer Salze:

$$M^3PO^4 = O''=P^{v}\begin{cases}O''-M' \\ O''-M' \\ O''-M'\end{cases} = PO\begin{cases}OM \\ OM \\ OM\end{cases}$$

Neutrales phosphorsaures Salz oder Dreibasisch phosphorsaures Salz oder Neutrales Orthophosphat

$$M^2HPO^4 = O''=P^{v}\begin{cases}O''-H' \\ O''-M' \\ O''-M'\end{cases} = PO\begin{cases}OH \\ OM \\ OM\end{cases}$$

Einfach saures phosphorsaures Salz oder Zweibasisch phosphorsaures Salz oder Anderthalbfach phosphorsaures Salz oder Monohydrophosphat

$$MH^2PO^4 = O''=P^{v}\begin{cases}O''-H' \\ O''-H' \\ O''-M'\end{cases} = PO\begin{cases}OH \\ OH \\ OM\end{cases}$$

Zweifach saures phosphorsaures Salz oder Einbasisch phosphorsaures Salz oder Dreifach phosphorsaures Salz oder Dihydrophosphat

Die Salze der zweiwertigen Elemente leiten sich ab von 2 Molekülen Phosphorsäure; z. B.:

$$Ca^3(PO^4)^2 = \begin{array}{l} O''=P^{v}\langle\begin{array}{l}O''\\O''\end{array}\rangle Ca''\\ \qquad\qquad\begin{array}{l}O''\\O''\end{array}\rangle Ca''\\ O''=P^{v}\langle\begin{array}{l}O''\\O''\end{array}\rangle Ca'' \end{array} = \begin{array}{ll} PO & \left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. Ca\\ & \left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. Ca\\ PO & \left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. Ca \end{array}$$

Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)

$$Ca^2H^2(PO^4)^2 = \begin{array}{l} O''=P^{v}\langle\begin{array}{l}O''-H'\\O''-H'\end{array}\\ \qquad\qquad\begin{array}{l}O''\\O''\end{array}\rangle Ca''\\ O''=P^{v}\langle\begin{array}{l}O''\\O''\end{array}\rangle Ca'' \end{array} = \begin{array}{ll} PO & \left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right.\\ & \left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. Ca\\ PO & \left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. Ca \end{array}$$

Einfach saures phosphorsaures Calcium (Calciumhydrophosphat)

$$CaH^4(PO^4)^2 = \begin{array}{l} O''=P^{v}\langle\begin{array}{l}O''-H'\\O''-H'\end{array}\\ \qquad\qquad\begin{array}{l}O''\\O''\end{array}\rangle Ca''\\ O''=P^{v}\langle\begin{array}{l}O''-H'\\O''-H'\end{array} \end{array} = \begin{array}{ll} PO & \left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right.\\ & \left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. Ca\\ PO & \left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right. \end{array}$$

Zweifach saures phosphorsaures Calcium (Calciumdihydrophosphat)

3) Die phosphorsauren Salze entstehen beim Zusammenbringen von Phosphorsäure mit Metalloxyden, Metallhydroxyden (a) oder kohlensauren Salzen der Metalle (b), oder wenn Metallsalzlösungen mit gelösten phosphorsauren Salzen der Alkalimetalle versetzt werden (c). Werden neutrale phosphorsaure Salze mit einer Säure versetzt, so entstehen saure phosphorsaure Salze (d).

a. $3NaOH + H^3PO^4 = Na^3PO^4 + 3H^2O$

Natriumhydroxyd — Phosphorsäure — Neutrales phosphorsaures Natrium (Natriumphosphat) — Wasser

b. $Na^2CO^3 + H^3PO^4 = Na^2HPO^4 + CO^2 + H^2O$

Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Phosphorsäure — Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatriumhydrophosphat) — Kohlensäureanhydrid — Wasser

c. $3Ba(NO^3)^2 + 2Na^3PO^4 = Ba^3(PO^4)^2 + 6NaNO^3$

Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat) — Phosphorsaures Natrium (Natriumphosphat) — Phosphorsaures Baryum (Baryumphosphat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

d. $Ca^3(PO^4)^2 + 4HCl = CaH^4(PO^4)^2 + 2CaCl^2$

Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat) — Chlorcalcium (Calciumchlorid)

4) Die zweifach sauren phosphorsauren Salze sind in Wasser und Säuren löslich. Auf Zusatz von Alkalilösungen oder Ammoniaklösung werden diese Lösungen gefällt, indem neutrale oder einfach saure phosphorsaure Salze sich bilden.

$$3\,CaH^4(PO^4)^2 + 12\,Na(OH) =$$

Zweifach saures phosphorsaures Calcium (Calciumdihydrophosphat) — Natriumhydroxyd

$$Ca^3(PO^4)^2 + 4\,Na^3PO^4 + 12\,H^2O$$

Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat) — Neutrales phosphorsaures Natrium (Natriumphosphat) — Wasser

5) Versetzt man die Lösung des einfach sauren phosphorsauren Natriums mit einer hinreichenden Menge Natriumhydroxyd, so entsteht neutrales phosphorsaures Natrium (a); setzt man zur obigen Lösung Phosphorsäure hinzu, so erhält man zweifach saures phosphorsaures Natrium (b).

a. $$Na^2HPO^4 + NaOH = Na^3PO^4 + H^2O$$

Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatriumhydrophosphat) — Natriumhydroxyd — Neutrales phosphorsaures Natrium (Natriumphosphat) — Wasser

b. $$Na^2HPO^4 + H^3PO^4 = 2\,NaH^2PO^4$$

Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat) — Phosphorsäure — Zweifach saures phosphorsaures Natrium (Natriumdihydrophosphat)

6) Die neutralen phosphorsauren Salze werden beim Glühen nicht verändert; die einfach sauren werden dadurch in pyrophosphorsaure Salze verwandelt, wenn die Base nicht flüchtig ist (a); die zweifach phosphorsauren Salze gehen in metaphosphorsaure Salze über (b).

a. $$2\,Na^2HPO^4 = Na^4P^2O^7 + H^2O$$

Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat) — Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat) — Wasser

b. $$NaH^2PO^4 = NaPO^3 + H^2O$$

Zweifach saures phosphorsaures Natrium (Natriumdihydrophosphat) — Metaphosphorsaures Natrium (Natriummetaphosphat) — Wasser

7) Die Wasserstoffatome der Phosphorsäure können auch durch verschiedene Metalle vertreten werden, z. B.:

$$(NH^4)'Mg''PO^4 \qquad (NH^4)HNaPO^4$$

Phosphorsaures Ammonium-Magnesium (Ammoniummagnesiumphosphat) — Phosphorsaures Ammonium-Natrium (Ammoniumnatriumphosphat)

Erkennung und Bestimmung der Phosphorsäure.

1) Salpetersaures Silber erzeugt in der mit Ammoniak neutralisierten Phosphorsäure, sowie in den phosphorsauren Salzen der Alkali-

metalle einen gelben Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Silber (a). Bei den sauren phosphorsauren Salzen der Alkalien wird überdies ein Teil der Salpetersäure des Silbersalzes in Freiheit gesetzt (b und c).

a. $$Na^3PO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + 3NaNO^3$$

Na^3PO^4	$3AgNO^3$	Ag^3PO^4	$3NaNO^3$
Neutrales phosphorsaures Natrium (Natriumphosphat)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Neutrales phosphorsaures Silber (Silberphosphat)	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

b. $$Na^2HPO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + 2NaNO^3 + HNO^3$$

Na^2HPO^4	$3AgNO^3$	Ag^3PO^4	$2NaNO^3$	HNO^3
Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatrium-hydrophosphat)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Neutrales phosphors. Silber (Silberphosphat)	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)	Salpetersäure

c. $$NaH^2PO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + NaNO^3 + 2HNO^3$$

NaH^2PO^4	$3AgNO^3$	Ag^3PO^4	$NaNO^3$	$2HNO^3$
Zweifach saures phosphors. Natrium (Natriumdihydrophosphat)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Neutrales phosphors. Silber (Silberphosphat)	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)	Salpetersäure

2) Versetzt man die Lösung eines phosphorsauren Salzes mit einem Gemisch von schwefelsaurem Magnesium, Chlorammonium und Ammoniak, so erhält man einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium (a). (Das Chlorammonium verhindert die Fällung des Magnesiumsalzes durch Ammoniak.)

Es beruht hierauf auch die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure, indem man obigen gut ausgewaschenen Niederschlag zuerst schwach, dann stark glüht, wobei er sich in pyrophosphorsaures Magnesium verwandelt (b). Aus der gefundenen Menge des letzteren wird die Phosphorsäure berechnet (c).

a. $$MgSO^4 + NH^3 + Na^2HPO^4 + 6H^2O = (NH^4)MgPO^4,6H^2O + Na^2SO^4$$

$MgSO^4$	NH^3	Na^2HPO^4	$6H^2O$	$(NH^4)MgPO^4,6H^2O$	Na^2SO^4
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)	Ammoniak	Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)	Wasser	Phosphorsaures Ammonium-Magnesium (Ammonmagnesiumphosphat)	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b. $$2(NH^4)MgPO^4,6H^2O = Mg^2P^2O^7 + 2NH^3 + 13H^2O$$

$2(NH^4)MgPO^4,6H^2O$	$Mg^2P^2O^7$	$2NH^3$	$13H^2O$
Phosphorsaures Ammonium-Magnesium (Ammonmagnesiumphosphat)	Pyrophosphorsaures Magnesium (Magnesiumpyrophosphat)	Ammoniak	Wasser

c. $Mg^2P^2O^7 : P^2O^5$ wie die gefundene Menge $Mg^2P^2O^7 : x$.

$Mg^2P^2O^7$	P^2O^5
Pyrophosphorsaures Magnesium (Magnesiumpyrophosphat) (222)	Phosphorsäure-anhydrid (142)

3) Um geringe Mengen Phosphorsäure nachzuweisen, versetzt man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des phosphorsauren Salzes mit einem grofsen Ueberschufs von molybdänsaurer Ammonium-

Lösung und erwärmt gelinde. Es entsteht ein gelber, körniger Niederschlag von phospho-molybdänsaurem Ammonium, der Molybdänsäure, Ammoniak und die ganze Menge Phosphorsäure enthält. Seine Zusammensetzung ist nicht konstant. Nach **Rammelsberg** soll ihm folgende Formel zukommen:

$$3(NH^4)^2O + P^2O^5 + 22MoO^3 + 12H^2O.$$

4) Versetzt man die neutrale oder essigsaure Lösung eines phosphorsauren Salzes mit salpetersaurer oder essigsaurer Uranlösung, so erhält man einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd (a).

Dieses Verhalten wird benützt zur mafsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure. Man versetzt die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit so lange mit salpetersaurer Uranlösung von bestimmtem Gehalt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ferrocyankaliumlösung eine bräunliche Färbung erzeugt, was geschieht, wenn alle Phosphorsäure gefällt ist; der geringste Ueberschufs von Uranlösung gibt mit Ferrocyankalium eine braune Fällung von Ferrocyanuran (b).

a. $Na^2HPO^4 + (UrO^2)(NO^3)^2 =$
Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat) — Salpetersaures Uranoxyd (Uranylnitrat)

$(UrO^2)HPO^4 + 2NaNO^3$
Phosphorsaures Uranoxyd (Uranylphosphat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

b. $2[(UrO^2)(NO^3)^2] + K^4FeCy^6 = (UrO^2)^2FeCy^6 + 4KNO^3$
Salpetersaures Uranoxyd (Uranylnitrat) — Ferrocyankalium (Kaliumeisencyanür) — Ferrocyanuran (Uraneisencyanür) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

5) Eiweifslösung coaguliert die Ortophosphorsäure nicht.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum phosphoricum.**

1) Die Phosphorsäure stellt eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, von 1,120 spez. Gew., in 100 Teilen 20 Teile Phosphorsäure enthaltend.

2) Nach Neutralisation mittels kohlensauren Natriums, wobei einfach saures phosphorsaures Natrium entsteht und Kohlensäureanhydrid entweicht (a), wird durch salpetersaures Silber ein gelber, in Ammoniak und Salpetersäure löslicher Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Silber erzeugt unter Bildung von salpetersaurem Natrium und Freiwerden von Salpetersäure (b).

a. $H^3PO^4 + Na^2CO^3 = Na^2HPO^4 + CO^2 + H^2O$
Phosphorsäure — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatriumhydrophosphat) — Kohlensäureanhydrid — Wasser

b. *Formel siehe bei Erkennung der Phosphorsäure Nr. 1 b.*

3) Mit salpetersaurem Silber darf sich die Phosphorsäure weder in der Kälte noch beim Erwärmen trüben. Ist Chlorwasserstoffsäure zugegen, so entsteht ein weifser Niederschlag von Chlorsilber (a); entsteht beim Erwärmen der Flüssigkeit eine dunkle Trübung, so deutet dieses auf phosphorige Säure, welche aus dem Silbersalz metallisches Silber ausscheidet, und selbst zu Phosphorsäure wird (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure Nr. 4 a Seite 112.*
b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der phosphorigen Säure Nr. 2.*

4) Mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt werde die Phosphorsäure auch nach längerer Zeit nicht verändert. Ist ein in saurer Lösung fällbares Metall (Kupfer, Blei) zugegen, so entsteht eine dunkle Färbung oder Fällung von Schwefelmetall (a). Ist Arsensäure zugegen, so erfolgt erst nach längerer Zeit eine gelbe Ausscheidung von Schwefelarsen, indem die Arsensäure durch Schwefelwasserstoff zuerst zu Arsenigsäureanhydrid reduziert (b) und dieses dann als Schwefelarsen gefällt wird (c).

a. $PbH^4(PO^4)^2 + H^2S = PbS + 2H^3PO^4$

Saures phosphorsaures Blei (Bleidihydrophosphat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Phosphorsäure

b. *Formel siehe bei Darstellung von Phosphorsäure Nr. 3 e.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 3 f.*

5) Mit dem 3fachen Volumen Wasser verdünnt entstehe durch salpetersaures Baryum nicht sogleich eine Trübung; es würde dieses einen Schwefelsäuregehalt anzeigen (a). Nach dem Neutralisieren der verdünnten Säure mit Ammoniak, wobei sich einfach saures phosphorsaures Ammonium bildet (b), entstehe durch oxalsaures Ammonium nicht sogleich eine weifse Trübung; es würde dieses einen Kalkgehalt anzeigen (c).

a. *Formel siehe bei der Prüfung von Acidum hydrochloricum Nr. 3 d Seite 113.*

b. $H^3PO^4 + 2NH^3 = (NH^4)^2HPO^4$

Phosphorsäure — Ammoniak — Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammoniumhydrophosphat)

c. $CaH^4(PO^4)^2 + (NH^4)^2C^2O^4 + 2NH^3 + H^2O =$

Zweifach saures phosphorsaures Calcium (Calciumdihydrophosphat) — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat) — Ammoniak — Wasser

$CaC^2O^4, H^2O + 2(NH^4)^2HPO^4$

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammoniumhydrophosphat)

6) Mit dem 4fachen Volumen Weingeist gemischt, bleibe die Säure klar. Phosphorsaure Salze und Kieselsäure scheiden sich dabei aus.

7) 2 Volumen der Säure mit 1 Volumen Schwefelsäure vermischt dürfen nach dem Ueberschichten mit 2 Volumen schwefelsaurer Eisenoxydullösung (1 = 3) keine braune Zone zeigen. Ist Salpetersäure zugegen, so oxydiert diese einen Teil des Eisensalzes zu schwefelsaurem Eisenoxyd und wird dadurch zu Stickoxyd, das von einem andern Teil des schwefelsauren Eisenoxyduls mit schwarzbrauner Farbe absorbiert wird.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 6 Seite 59.

8) 5 ccm Phosphorsäure und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure werden in einem Reagensglase mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung versetzt, und Zinkstückchen hinzugefügt. Wird nun ein Baumwollpfropfen lose in das Glas eingeschoben und dasselbe mit Filtrierpapier, das mit einem Tropfen konzentrierter salpetersaurer Silberlösung (1 = 2) befeuchtet ist, bedeckt, so darf die mit der Silberlösung benetzte Stelle weder sogleich noch nach einer halben Stunde sich gelb färben, auch darf die Färbung von der Peripherie aus nicht in braun bis schwarz übergehen.

Wird Zink mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich schwefelsaures Zink und Wasserstoff wird frei (a). Enthält die Phosphorsäure arsenige Säure oder Arsensäure, so entsteht durch Einwirkung des Wasserstoffs Arsenwasserstoff (b und c). Letzterer zersetzt das salpetersaure Silber, indem sich zuerst eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber und salpetersaurem Silber bildet (d), die durch überschüssigen Arsenwasserstoff oder durch Wasser in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure zerfällt (e).

Um etwa vorhandene schweflige Säure oder phosphorige Säure zu entfernen, wird Jodlösung bis zur Gelbfärbung hinzugefügt. Das Jod setzt sich nämlich unter Zersetzung von Wasser mit der schwefligen Säure um in Schwefelsäure und Jodwasserstoff (f), mit der phosphorigen Säure in Phosphorsäure und Jodwasserstoff (g). Würde die schweflige Säure nicht entfernt, so würde sich neben Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff entwickeln (h), der aus salpetersaurem Silber Schwefelsilber abscheiden würde (i). Wäre phosphorige Säure zugegen, so würde neben Wasserstoff Phosphorwasserstoff entstehen (k), der aus salpetersaurem Silber einen Niederschag von nicht konstanter Zusammensetzung abscheiden würde; er stellt ein Gemenge von Phosphorsilber und metallischem Silber dar.

(Der Zusatz von Jod kann den Nachweis von Arsen unter Umständen verhindern. Siehe Seite 94.)

a.	Zn	+	H^2SO^4	=	$ZnSO^4$	+	H^2
	Zink		Schwefelsäure		Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Wasserstoff

b.	H^3AsO^3	+	$3H^2$	=	H^3As	+	$3H^2O$
	Arsenige Säure		Wasserstoff		Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)		Wasser

c.	H^3AsO^4	+	$4H^2$	=	H^3As	+	$4H^2O$
	Arsensäure		Wasserstoff		Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)		Wasser

d. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum hydrochloricum Nr. 4 c Seite 114.*
e. *Formel siehe ebenda Nr. 4 d.*
f. *Formel siehe ebenda Nr. 3 e α Seite 113.*

g.	H^3PO^3	+	J^2	+	H^2O	=	H^3PO^4	+	$2HJ$
	Phosphorige Säure		Jod		Wasser		Phosphorsäure		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

h. *Formel siehe bei der Prüfung von Acidum hydrochloricum Nr. 4 f Seite 114.*
i. *Formel siehe ebenda Nr. 4 g.*

k.	H^3PO^3	+	$3Zn$	+	$3H^2SO^4$	=	$3ZnSO^4$	+	H^3P	+	$3H^2O$
	Phosphorige Säure		Zink		Schwefelsäure		Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Phosphorwasserstoff (Wasserstoffphosphid)		Wasser

Oesterr. Pharmac. Acidum phosphoricum.

Darstellung. 20 gr Phosphor werden in eine geräumige Retorte mit 350 gr verdünnter reiner Salpetersäure gebracht, die Retorte werde mit einer Vorlage verbunden, in welcher sich wenig Wasser befindet, sodann im Wasserbade erhitzt, bis der Phosphor gelöst und keine roten Dämpfe sich mehr entwickeln (a). Die Flüssigkeit werde hierauf samt dem sauren Destillate so lange erhitzt, bis durch eine Probe eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul nicht mehr rötlichbraun gefärbt wird, also alle Salpetersäure verjagt ist (b), worauf man den Rückstand mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoffgas sättigt (c) und mehrere Tage an einen warmen Ort zur Abscheidung des Schwefelarsens bei Seite stellt. Zuletzt erhitzt man zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, filtriert und verdünnt auf das spez. Gewicht von 1,117.

a. *Formel siehe bei Darstellung der Phosphorsäure Nr. 3 a.*
b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 6 Seite 59.*
c. *Formel siehe bei Darstellung der Phosphorsäure Nr. 3 e und f.*

Prüfung. 1) Die klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit darf mit Ammoniak übersättigt keinen Niederschlag erzeugen. Ist saures phosphorsaures Calcium oder Magnesium gelöst, so fallen diese als neutrale phosphorsaure Salze heraus.

$3CaH^4(PO^4)^2$	+	$12NH^3$	=	$Ca^3(PO^4)^2$	+	$4(NH^4)^3PO^4$
Zweifach saures phosphorsaures Calcium (Calciumdihydrophosphat)		Ammoniak		Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)		Neutrales phosphorsaures Ammonium (Ammoniumphosphat)

2) Salpetersaures Silber darf weder einen weifsen, noch nach Zusatz von Ammoniak in der Siedehitze einen braunschwarzen Niederschlag abscheiden. Ersterer Niederschlag wäre Chlorsilber, von Chlorwasserstoffsäure herrührend (a), letzterer metallisches Silber, entstanden durch die reduzierende Wirkung der phosphorigen Säure (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure Nr. 4 a Seite 112.*
b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der phosphorigen Säure Nr. 2.*

3) Durch Chlorbaryum darf sie nicht getrübt werden, auch nicht durch Schwefelwasserstoffwasser. Ersteres würde Schwefelsäure durch eine weifse Trübung (a), letzteres Metalle durch eine dunkle (Blei) (b) oder Arsen (c) durch eine gelbe Fällung anzeigen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. nitric. (Oesterr. Pharm.) Nr. 2 a Seite 62.*
b. *Formel siehe bei Prüfung der Phosphorsäure (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 a.*
c. *Formel siehe bei Darstellung der Phosphorsäure Nr. 3 e und f.*

4) 10 gr der Phosphorsäure genügen, um mit 34 gr der acidimetrischen Lösung das sogenannte offizinelle phosphorsaure Natrium (einfach saures phosphorsaures Natrium) zu bilden.

$$H^3PO^4 + 2NaOH = Na^2HPO^4 + 2H^2O$$

Phosphorsäure (98) + Natriumhydroxyd (2.40) = Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat) + Wasser

1 gr der acidimetrischen Lösung, welche 40 mgr Natriumhydroxyd gelöst enthält, entspricht 49 mgr Phosphorsäure; 34 gr der Lösung entsprechen daher $34 \times 49 = 1{,}666$ gr Phosphorsäure, welche in 10 gr der Säure enthalten sein sollen; 100 Teile der Säure enthalten sodann 16,6 Teile Phosphorsäure.

Pyrophosphorsäure.

$$H^4P^2O^7 = \begin{matrix} & \diagup O''-H' \\ O''=P^v & -O''-H' \\ & \diagdown O'' \\ O''=P^v & -O''-H' \\ & \diagdown O''-H' \end{matrix} = O\begin{cases} PO\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ PO\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \end{cases}$$

Molekulargewicht = 178.

Darstellung. 1) Wird Ortophosphorsäure längere Zeit über 200⁰ erhitzt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in Pyrophosphorsäure.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Phosphorsäure Nr. 1 a.

2) Wird einfach saures phosphorsaures Natrium geglüht, so bildet sich pyrophosphorsaures Natrium und Wasser entweicht (a). Wird die Lösung dieses Salzes mit einer Lösung von salpetersaurem Blei versetzt, so entsteht ein Niederschlag von pyrophosphorsaurem Blei, und salpetersaures Natrium ist in Lösung (b). Der Niederschlag wird in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei Schwefelblei gefällt wird und Pyrophosphorsäure in Lösung geht (c), die über Schwefelsäure ohne Erwärmen konzentriert wird.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Phosphorsäure Nr. 6 a.*

b. $Na^4P^2O^7 + 2Pb(NO^3)^2 = Pb^2P^2O^7 + 4NaNO^3$

Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat) + Salpetersaures Blei (Bleinitrat) = Pyrophosphorsaures Blei (Bleipyrophosphat) + Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

c. $Pb^2P^2O^7$	$+$	$2H^2S$	$=$	$2PbS$	$+$	$H^4P^2O^7$
Pyrophosphorsaures Blei (Bleipyrophosphat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelblei (Bleisulfid)		Pyrophosphorsäure

Eigenschaften. 1) Die Pyrophosphorsäure stellt in konzentriertem Zustande eine syrupdicke, saure Flüssigkeit dar, die allmählich krystallinisch wird. Eiweifslösung coaguliert sie nicht. Beim Glühen verwandelt sie sich unter Wasserabgabe in Metaphosphorsäure.

$H^4P^2O^7$	$=$	$2HPO^3$	$+$	H^2O
Pyrophosphorsäure		Metaphosphorsäure		Wasser

2) Die wässerige Lösung der Säure geht beim Erhitzen, namentlich bei Gegenwart starker Säuren, unter Wasseraufnahme in Phosphorsäure über.

$H^4P^2O^7$	$+$	H^2O	$=$	$2H^3PO^4$
Pyrophosphorsäure		Wasser		Phosphorsäure

3) Die Pyrophosphorsäure ist eine vierbasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, in welchen alle 4 oder nur 2 Wasserstoffe durch Metall vertreten sind. Erstere heifsen neutrale Salze oder Pyrophosphate, letztere saure Salze oder Hydrophosphate. Die neutralen Salze entstehen beim Glühen der einfach sauren orthophosphorsauren Salze unter Abgabe von Wasser (a), oder beim Sättigen der Pyrophosphorsäurelösung mit Metallhydroxyden (b); die sauren Salze werden gebildet, indem man die neutralen Salze mit der gleichen Menge Pyrophosphorsäure versetzt, welche sie enthalten (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Phosphorsäure Nr. 6 a.*

b. $H^4P^2O^7$	$+$	$4NaOH$	$=$	$Na^4P^2O^7$	$+$	$4H^2O$
Pyrophosphorsäure		Natriumhydroxyd		Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat)		Wasser

c. $Na^4P^2O^7$	$+$	$H^4P^2O^7$	$=$	$2Na^2H^2P^2O^7$
Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat)		Pyrophosphorsäure		Saures pyrophosphorsaures Natrium (Natriumhydropyrophosphat)

4) Werden Lösungen der pyrophosphorsauren Salze mit einer Säure versetzt, so verwandeln sie sich in phosphorsaure Salze (a); ebenso wenn pyrophosphorsaure Salze mit Alkalihydroxyden zusammengeschmolzen werden (b).

a. $Na^4P^2O^7$	$+$	$2HCl$	$+$	H^2O	$=$	
Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Wasser		

$2NaH^2PO^4$	$+$	$2NaCl$
Zweifach saures phosphorsaures Natrium (Natriumdihydrophosphat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)

b. $Na^4P^2O^7 + 2NaOH = 2Na^3PO^4 + H^2O$

Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat) — Natriumhydroxyd — Neutrales phosphorsaures Natrium (Natriumphosphat) — Wasser

5) Die wässerigen Lösungen der pyrophosphorsauren Salze werden durch salpetersaures Silber weiſs gefällt, indem sich pyrophosphorsaures Silber bildet.

$Na^4P^2O^7 + 4AgNO^3 = Ag^4P^2O^7 + 4NaNO^3$

Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Pyrophosphorsaures Silber (Silberpyrophosphat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Metaphosphorsäure.

$$HPO^3 = O''=P^v\begin{cases} O'' \\ O''-H' \end{cases} = PO\begin{cases} O \\ OH \end{cases}$$

Molekulargewicht = 80.

Darstellung. 1) Läſst man Phosphorsäureanhydrid an der Luft zerflieſsen, so erhält man eine Lösung von Metaphosphorsäure.

$P^2O^5 + H^2O = 2HPO^3$

Phosphorsäure-anhydrid (Phosphorpentoxyd) — Wasser — Metaphosphorsäure

2) Wird Orthophosphorsäure zum Glühen erhitzt, so entweicht Wasser und Metaphosphorsäure bleibt zurück (a), ebenso beim Glühen von Pyrophosphorsäure (b).

a. $H^3PO^4 = HPO^3 + H^2O$

Phosphorsäure — Metaphosphorsäure — Wasser

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Pyrophosphorsäure Nr. 1.*

3) Wird zweifach saures phosphorsaures Natrium geglüht, so entweicht Wasser und metaphosphorsaures Natrium bleibt zurück (a). Wird die Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Blei versetzt, so scheidet sich metaphosphorsaures Blei aus (b), das in Wasser suspendiert mit Schwefelwasserstoff behandelt sich in Schwefelblei und Metaphosphorsäure (c) zerlegt.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Phosphorsäure Nr. 6 b.*

b. $2NaPO^3 + Pb(NO^3)^2 = Pb(PO^3)^2 + 2NaNO^3$

Metaphosphorsaures Natrium (Natriummetaphosphat) — Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Metaphosphors. Blei (Bleimetaphosphat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

c. $Pb(PO^3)^2 + H^2S = PbS + 2HPO^3$

Metaphosphorsaures Blei (Bleimetaphosphat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Metaphosphorsäure

Eigenschaften. 1) Die Metaphosphorsäure stellt eine weiche, klebrige Masse dar, die an feuchter Luft zerflieſst. Eiweiſslösung coa-

guliert sie. In hoher Temperatur verdampft sie. In ihrer wässerigen Lösung geht sie langsam, beim Erhitzen schneller in Orthophosphorsäure über.

HPO^3	+	H^2O	=	H^3PO^4
Metaphosphorsäure		Wasser		Orthophosphorsäure

2) Die Metaphosphorsäure ist eine einbasische Säure und bildet neutrale Salze, Metaphosphate. Sie entstehen beim Glühen der zweifach sauren phosphorsauren Salze (a), sowie beim Sättigen der Säure mit Metallhydroxyden (b). Ausserdem bildet die Metaphosphorsäure Salze, in welchen 2, 3, 4 und 6 Moleküle Metaphosphorsäure verbunden sind, und Di-, Tri-, Tetra- und Hexametaphosphate genannt werden, z. B. $K^2(PO^3)^2$ Kaliumdimetaphosphat, $BaNa(PO^3)^3$ Natriumbaryumtrimetaphosphat etc.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Phosphorsäure Nr. 6 b.*

b. HPO^3	+	KOH	=	KPO^3	+	H^2O
Metaphosphorsäure		Kaliumhydroxyd		Metaphosphorsaures Kalium (Kaliummetaphosphat)		Wasser

3) Bei längerem Kochen mit Wasser werden die metaphosphorsauren Salze meist in zweifach saure phosphorsaure Salze verwandelt.

$NaPO^3$	+	H^2O	=	NaH^2PO^4
Metaphosphorsaures Natrium (Natriummetaphosphat)		Wasser		Zweifach saures phosphorsaures Natrium (Natriumdihydrophosphat)

4) Die Lösungen der metaphosphorsauren Salze geben mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag von metaphosphorsaurem Silber.

$NaPO^3$	+	$AgNO^3$	=	$AgPO^3$	+	$NaNO^3$
Metaphosphorsaures Natrium (Natriummetaphosphat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Metaphosphorsaures Silber (Silbermetaphosphat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Fester Phosphorwasserstoff	H^2P^4
Flüssiges Phosphorwasserstoffgas	H^4P^2
Phosphorwasserstoffgas	H^3P.

Phosphorwasserstoffgas.

$$H^3P = P''' \begin{cases} H' \\ H' \\ H' \end{cases}$$

Molekulargewicht = 34.

Darstellung. Man unterscheidet selbstentzündliches und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

1) Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas wird erhalten beim Kochen von Kalium- oder Calciumhydroxyd mit Wasser

und Phosphor, wobei sich auch unterphosphorigsaures Salz bildet (a). Die Selbstentzündlichkeit an der Luft wird bedingt durch einen Gehalt des Gases an flüssigem Phosphorwasserstoff. Das Verbrennungsprodukt ist Phosphorsäureanhydrid und Wasser (b).

a. $\underset{\text{Phosphor}}{P^4} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{3KOH} = \underset{\text{Unterphosphorigsaures Kalium (Kaliumhypophosphit)}}{3KH^2PO^2} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{H^3P}$

b. $\underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{2H^3P} + \underset{\text{Sauerstoff}}{4O^2} = \underset{\text{Phosphorsäureanhydrid}}{P^2O^5} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$

2) Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas wird dargestellt durch Erhitzen von phosphoriger Säure (a) oder unterphosphoriger Säure (b), wobei Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure entsteht.

a. $\underset{\text{Phosphorige Säure}}{4H^3PO^3} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{3H^3PO^4} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{H^3P}$

b. $\underset{\text{Unterphosphorige Säure}}{2H^3PO^2} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{H^3PO^4} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{H^3P}$

Eigenschaften. 1) Das Phosphorwasserstoffgas ist ein farbloses, nach faulen Fischen riechendes Gas, das in salpetersaure Silberlösung geleitet einen schwarzen Niederschlag von nicht konstanter Zusammensetzung erzeugt; er stellt ein Gemenge von Phosphorsilber und metallischem Silber dar.

2) Kommt Phosphorwasserstoffgas mit Jodwasserstoff oder Bromwasserstoff zusammen, so bildet sich Phosphoniumjodid (a) oder Phosphoniumbromid. Werden diese mit Kaliumhydroxyd behandelt, so entweicht reiner Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodkalium (b) oder Bromkalium und Wasser.

a. $\underset{\text{Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)}}{HJ} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{H^3P} = \underset{\text{Phosphoniumjodid}}{PH^4J}$

b. $\underset{\text{Phosphoniumjodid}}{PH^4J} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{H^3P} + \underset{\text{Jodkalium (Kaliumjodid)}}{KJ} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

$$H^4P^2 = \begin{array}{l} P''' \begin{array}{l} / H' \\ \backslash H' \end{array} \\ | \\ P''' \begin{array}{l} / H' \\ \backslash H' \end{array} \end{array}$$

Darstellung. Wird Phosphorcalcium mit Wasser zusammen-

gebracht, so entsteht Calciumhydroxyd und Phosphorwasserstoffgas. Leitet man das Gas durch abgekühlte Röhren, so verdichtet sich flüssiger Phosphorwasserstoff.

$2CaP$	+	$4H^2O$	=	$2Ca(OH)^2$	+	H^4P^2
Phosphorcalcium		Wasser		Calciumhydroxyd		Flüssiger Phosphorwasserstoff

Eigenschaften. Der flüssige Phosphorwasserstoff stellt eine farblose, an der Luft entzündliche Flüssigkeit dar, die am Lichte sowie in Berührung mit verschiedenen Körpern sich zersetzt in Phosphorwasserstoffgas und festen Phosphorwasserstoff.

$5H^4P^2$	=	H^2P^4	+	$6H^3P$
Flüssiger Phosphorwasserstoff		Fester Phosphorwasserstoff		Phosphorwasserstoffgas

Fester Phosphorwasserstoff.

H^2P^4.

Bildung und Darstellung. 1) Aus dem flüssigen Phosphorwasserstoff scheidet sich durch Einwirkung des Lichtes fester Phosphorwasserstoff ab.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften des flüssigen Phosphorwasserstoffs.

2) Löst man Phosphorcalcium in warmer konzentrierter Salzsäure, so bildet sich Chlorcalcium und flüssiger Phosphorwasserstoff (a). Letzterer zerfällt aber bei Gegenwart von Salzsäure sogleich in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (b).

a. $2CaP$	+	$4HCl$	=	$2CaCl^2$	+	H^4P^2
Phosphorcalcium		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Flüssiger Phosphorwasserstoff

b. *Formel siehe oben bei den Eigenschaften des flüssigen Phosphorwasserstoffs.*

Eigenschaften. Er stellt ein gelbes, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das sich über 200° erhitzt und durch starken Schlag entzündet.

Verbindungen des Phosphors mit Chlor.

Phosphorchlorür PCl^3
Phosphorchlorid PCl^5

Phosphorchlorür (Phosphortrichlorid).

PCl^3.

Molekulargewicht = 137,5.

Darstellung. Leitet man Chlor über überschüssigen erhitzten Phosphor, so destilliert Phosphorchlorür.

$$P^4 + 6Cl^2 = 4PCl^3$$

Phosphor — Chlor — Phosphorchlorür (Phosphortrichlorid)

Eigenschaften. Das Phosphorchlorür stellt eine wasserhelle, stark rauchende Flüssigkeit dar, welche, mit Wasser zusammengebracht, in phosphorige Säure und Chlorwasserstoff zerfällt.

$$PCl^3 + 3H^2O = H^3PO^3 + 3HCl$$

Phosphorchlorür (Phosphortrichlorid) — Wasser — Phosphorige Säure — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Phosphorchlorid (Phosphorpentachlorid).

PCl^5.

Molekulargewicht = 208,5.

Darstellung. Leitet man Chlor in Phosphorchlorür, so bildet sich Phosphorchlorid.

$$PCl^3 + Cl^2 = PCl^5$$

Phosphorchlorür (Phosphortrichlorid) — Chlor — Phosphorchlorid (Phosphorpentachlorid)

Eigenschaften. 1) Das Phosphorchlorid stellt eine weiſse, krystallinische Masse dar, welche an der Luft raucht, bei 100^0, ohne vorher zu schmelzen, sublimiert und an feuchter Luft zerflieſst, indem Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff entsteht.

$$PCl^5 + H^2O = POCl^3 + 2HCl$$

Phosphorchlorid (Phosphorpentachlorid) — Wasser — Phosphoroxychlorid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2) Mit viel Wasser zersetzt sich das Phosphorchlorid in Phosphorsäure und Chlorwasserstoff (a); ebenso das Phosphoroxychlorid (b).

a. $$PCl^5 + 4H^2O = H^3PO^4 + 5HCl$$

Phosphorchlorid (Phosphorpentachlorid) — Wasser — Phosphorsäure — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $$POCl^3 + 3H^2O = H^3PO^4 + 3HCl$$

Phosphoroxychlorid — Wasser — Phosphorsäure — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

3) Das Phosphorchlorid wird benützt, um Chlorsubstitutionsprodukte zu bilden; so erhält man beim Behandeln von Schwefelsäure mit Phosphorchlorid Chlorsulfonsäure neben Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid (a). Das Phosphoroxychlorid dient zur Darstellung von Säureanhydriden einbasischer Säuren; wird z. B. essigsaures Natrium mit Phosphoroxychlorid behandelt, so entsteht Essigsäureanhydrid neben phosphorsaurem Natrium und Chlornatrium (b).

a. $H^2SO^4 + PCl^5 = HClSO^3 + HCl + POCl^3$

Schwefelsäure — Phosphorchlorid (Phosphorpentachlorid) — Chlorsulfonsäure — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Phosphoroxychlorid

b. $6C^2H^3NaO^2 + POCl^3 =$

Essigsaures Natrium (Natriumacetat) — Phosphoroxychlorid

$$3 \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\!\!>\!O + Na^3PO^4 + 3NaCl$$

Essigsäureanhydrid — Phosphors. Natrium (Natriumphosphat) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

Die Verbindungen des Phosphors mit Brom sind denen des Chlors ganz analog zusammengesetzt und werden auch auf analoge Weise dargestellt.

Verbindungen des Phosphors mit Jod.

Phosphorjodür PJ^2
Phosphorjodid PJ^3.

Sie entstehen durch direktes Zusammenbringen von Jod und Phosphor.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Schwefeldiphosphid P^2S
Schwefeltetraphosphid P^4S.

Es sind dieses flüssige Verbindungen, welche beim gelinden Erwärmen von Schwefel und Phosphor unter Wasser entstehen.

Phosphortrisulfid P^2S^3
Phosphorpentasulfid P^2S^5.

Diese Verbindungen stellen gelbe, sublimierbare Körper dar, welche beim Erhitzen von amorphem Phosphor mit gepulvertem Schwefel entstehen. Mit Wasser zusammengebracht, zerfallen sie in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure.

$P^2S^5 + 8H^2O = 5H^2S + 2H^3PO^4$

Phosphorpentasulfid — Wasser — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Phosphorsäure

Arsen. As.

Atomgewicht = 75, Molekulargewicht = 300; drei- und fünfwertig.

Vorkommen. Das Arsen findet sich gediegen als Scherben-

kobalt, Fliegengift, Fliegenstein, mit Schwefel verbunden im Realgar und Operment, in Verbindung mit Metallen im Arsenikkies $Fe^2 As^2 S^2$, im Glanzkobalt $Co S As$, im Kupfernickel $Ni As$, im Speifskobalt $Co As^2$ etc., mit Sauerstoff verbunden als arsenige Säure und in arsensauren Salzen, ferner als Beimengungen vieler Erze und in einigen Mineralquellen gelöst.

Darstellung. 1) Beim Sublimieren des Arsenikkieses, einer Verbindung von Arseneisen und Schwefeleisen, verflüchtigt sich Arsen und Schwefeleisen bleibt zurück.

$$\underset{\text{Arsenikkies}}{(Fe As^2 + Fe S^2)} = \underset{\text{Arsen}}{As^2} + \underset{\text{Schwefeleisen (Eisensulfür)}}{2 Fe S}$$

2) Wird ein inniges Gemenge von Arsenigsäureanhydrid mit Kohle bei Luftabschlufs erhitzt, so sublimiert Arsen und Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$$\underset{\text{Arsenigsäureanhydrid (Arsentrioxyd)}}{As^2O^3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{2C} = \underset{\text{Arsen}}{As^2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2}$$

Eigenschaften. Das Arsen ist ein spröder, stahlgrauer Körper von blätterig-krystallinischem Gefüge oder stellt ein graues, amorphes Pulver dar. Erhitzt, verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, einen Knoblauchgeruch verbreitend. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulich weifser Flamme zu Arsenigsäureanhydrid (a). In Wasser ist es unlöslich, doch oxydiert es sich bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft allmählich zu Arsenigsäureanhydrid und löst sich dann in Wasser. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure löst es nicht auf, Salpetersäure verwandelt es je nach der Konzentration in Arsenigsäureanhydrid (b) oder Arsensäure, Königswasser oxydiert es zu Arsensäure. Es ist sehr giftig.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Arsen}}{As^4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O^2} = \underset{\text{Arsenigsäureanhydrid}}{2As^2O^3}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Arsen}}{As^4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO^3} = \underset{\text{Arsenigsäureanhydrid}}{2As^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{4NO}$$

$$\underset{\text{Sauerstoff der Luft}}{2O^2} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4NO^2}$$

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Arsenigsäureanhydrid $As^2 O^3 = \left.\begin{matrix} As'''O \\ As'''O \end{matrix}\right\} O$

Arsenige Säure $H^3AsO^3 = As''' \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$

Arsensäureanhydrid $As^2O^5 = \begin{matrix} O\,As^v\,O \\ O\,As^v\,O \end{matrix} \Big\} O$

Arsensäure $H^3AsO^4 = As^v O \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$

Arsenigsäureanhydrid (Arsentrioxyd).

$$As^2O^3 = \begin{matrix} O'' = As''' \\ O'' = As''' \end{matrix} \Big> O'' = \begin{matrix} AsO \\ AsO \end{matrix} \Big\{ O$$

Molekulargewicht = 198.

Darstellung. 1) Wird Arsen an der Luft erhitzt, so verwandelt es sich in Arsenigsäureanhydrid.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften des Arsens a.

2) Wird Arsen mit nicht zu konzentrierter Salpetersäure behandelt, so löst es sich als Arsenigsäureanhydrid auf und Stickoxyd wird frei, das aus der Luft sogleich Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Arsens b.

3) Hüttenmännisch wird Arsenigsäureanhydrid gewonnen durch Rösten von arsenikhaltigen Erzen, wie Arsenikkies; es sublimiert Arsenigsäureanhydrid, der Schwefel verbrennt zu Schwefligsäureanhydrid und Eisenoxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Arsenikkies}}{2FeAsS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{5O^2} = \underset{\text{Arsenigsäureanhydrid}}{As^2O^3} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{2SO^2} + \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^2O^3}$$

Eigenschaften. 1) Das frisch sublimierte Arsenigsäureanhydrid stellt eine glasartige, amorphe Masse dar, die bei längerer Aufbewahrung undurchsichtig krystallinisch wird. Wasser löst das amorphe Arsenigsäureanhydrid leichter auf als das krystallisierte. In heifser Salzsäure ist es leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in Oktaëdern aus. Beim Verdichten des Dampfes scheidet es sich zuweilen in rhombischen Prismen aus. Es ist daher dimorph. In Kali- und Natronlauge und Ammoniakflüssigkeit löst es sich unter Bildung von arsenigsauren Salzen. Bei 200° verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farb- und geruchlosen Dampf.

2) Läfst man Dampf von Arsenigsäureanhydrid über glühende Kohlen streichen, so wird Arsen metallisch abgeschieden und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$2As^2O^3$	+	C^3	=	As^4	+	$3CO^2$
Arsenigsäure-anhydrid		Kohlenstoff		Arsen		Kohlensäure-anhydrid

3) Mit Cyankalium erhitzt, wird Arsen abgeschieden und cyansaures Kalium gebildet.

$2As^2O^3$	+	$6K(CN)$	=	As^4	+	$6K(CN)O$
Arsenigsäure-anhydrid		Cyankalium (Kaliumcyanid)		Arsen		Cyansaures Kalium (Kaliumcyanat)

4) Mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, entsteht Arsensäure und Salpetrigsäureanhydrid entweicht.

As^2O^3	+	$2HNO^3$	+	$2H^2O$	=	$2H^3AsO^4$	+	N^2O^3
Arsenigsäure-anhydrid		Salpetersäure		Wasser		Arsensäure		Salpetrigsäure-anhydrid

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum arsenicosum.**

1) Weifse, porzellanartige oder durchsichtige Stücke, welche, in einem Glasrohre vorsichtig erhitzt, ein weifses oder in glasglänzenden Oktaëdern oder Tetraëdern krystallisierendes Sublimat geben.

2) Auf Kohle erhitzt, verflüchtigen sie sich unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften Nr. 2.

3) Das Präparat sei vollständig flüchtig und löse sich, wenn auch langsam, in 15 Teilen heifsen Wassers ohne Rückstand.

4) In 10 Teilen warmen Ammoniaks gelöst, werde es durch überschüssige Salzsäure nicht gelb gefärbt. Arsenigsäureanhydrid löst sich in Ammoniak als arsenigsaures Ammonium auf (a). Ist Schwefelarsen zugegen, so löst sich dieses unter Bildung von metasulfarsenigsaurem und metarsenigsaurem Ammonium auf (b). Wird nun Salzsäure zugefügt, so wird Dreifach Schwefelarsen gefällt und Chlorammonium und Wasser gebildet (c).

a.	As^2O^3	+	$6(NH^4)OH$	=	$2(NH^4)^3AsO^3$	+	$3H^2O$
	Arsenigsäure-anhydrid		Ammoniumhydroxyd		Arsenigsaures Ammonium (Ammoniumarsenit)		Wasser

b.	$2As^2S^3$	+	$4(NH^4)OH$	=	$(NH^4)AsO^2$	+	$3(NH^4)AsS^2$	+	$2H^2O$
	Arsensulfid (Arsentrisulfid)		Ammonium-hydroxyd		Metarsenigsaures Ammonium (Ammonium-metarsenit)		Metasulfarsenigs. Ammonium (Ammonium-metasulfarsenit)		Wasser

c.	$(NH^4)AsO^2$	+	$3(NH^4)AsS^2$	+	$4HCl$	=
	Metarsenigsaures Ammonium (Ammoniummetarsenit)		Metasulfarsenigsaures Ammonium (Ammonium-metasulfarsenit)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	

$2As^2S^3$	+	$4(NH^4)Cl$	+	$2H^2O$
Arsensulfid (Arsentrisulfid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Wasser

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Acidum arsenicosum.**

1) Aufsen weifse, undurchsichtige, innen gelbliche, glasartige, mehr oder minder durchsichtige Stücke, die sich in stärkerer Hitze unter Entwicklung eines weifsen Rauches vollständig verflüchtigen.

2) Auf glühende Kohlen gestreut, entwickelt sich Knoblauchgeruch, indem das Arsenigsäureanhydrid zu Arsen reduziert wird.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Arsenigsäureanhydrids Nr. 2.

Arsenige Säure.

$$H^3AsO^3 = As'''\begin{cases}O''-H'\\O''-H'\\O''-H'\end{cases} = As\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Die arsenige Säure ist in der wässerigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids enthalten, doch läfst sie sich nicht daraus durch Abdampfen darstellen. In ihren Salzen tritt die arsenige Säure dreibasisch und einbasisch auf und man unterscheidet daher orthoarsenigsaure Salze oder Orthoarsenite von der allgemeinen Zusammensetzung M'^3AsO^3 und metarsenigsaure Salze oder Metarsenite von der Zusammensetzung $M'AsO^2$. Aufserdem sind noch viele Diarsenite von der Formel $M'^2As^2O^5$ bekannt, z. B. $Cu^2As^2O^5$ Kupferdiarsenit. Man kann sie betrachten als Verbindungen von ortho- und metarsenigsauren Salzen.

Die in Wasser löslichen arsenigsauren Alkalien entstehen beim Lösen von Arsenigsäureanhydrid in Lösungen der Alkalihydroxyde (a) oder beim Kochen der Säure mit den Lösungen von kohlensauren Salzen (b); die in Wasser unlöslichen arsenigsauren Salze werden durch Fällen von löslichen arsenigsauren Salzen durch Metallsalzlösungen erhalten (c).

a. $As^2O^3 + 6KOH = 2K^3AsO^3 + 3H^2O$

Arsenigsäureanhydrid; Kaliumhydroxyd; Arsenigsaures Kalium (Kaliumarsenit); Wasser

b. $As^2O^3 + K^2CO^3 = 2KAsO^2 + CO^2$

Arsenigsäureanhydrid; Kohlens. Kalium (Kaliumcarbonat); Metarsenigs. Kalium (Kaliummetarsenit); Kohlensäureanhydrid

c. $K^3AsO^3 + 3AgNO^3 = Ag^3AsO^3 + 3KNO^3$

Arsenigsaures Kalium (Kaliumarsenit); Salpetersaures Silber (Silbernitrat); Arsenigsaures Silber (Silberarsenit); Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

Eigenschaften. 1) Schwefelwasserstoff erzeugt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure oder eines arsenigsauren Salzes, nachdem zuvor mit Salzsäure angesäuert wurde, einen gelben Niederschlag von Dreifach Schwefelarsen (a). Dieser ist leicht löslich in Ammoniak unter Bildung von metarsenigsaurem und metasulfarsenigsaurem Ammonium (b), in Schwefelammonium unter Bildung von sulfarsenigsaurem Ammonium und Freiwerden von Schwefelwasserstoff (c), in Kali- und Natronlauge unter Bildung von metarsenigsaurem und metasulfarsenigsaurem Salze (d).

a. $2Na^3AsO^3$ + $3H^2S$ + $6HCl$ =
Arsenigsaures Natrium (Natriumarsenit) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

As^2S^3 + $6NaCl$ + $6H^2O$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. arsenicosum Nr. 4 b.*

c. As^2S^3 + $6(NH^4)SH$ = $2(NH^4)^3AsS^3$ + $3H^2S$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium) — Sulfarsenigsaures Ammonium (Ammoniumsulfarsenit) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

d. $2As^2S^3$ + $4NaOH$ = $NaAsO^2$ + $3NaAsS^2$ + $2H^2O$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Natriumhydroxyd — Metarsenigsaures Natrium (Natriummetarsenit) — Metasulfarsenigsaures Natrium (Natriummetasulfarsenit) — Wasser

2) Salpetersaures Silber erzeugt einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber.

Formel siehe oben bei Bildung der arsenigsauren Salze (c).

3) Schwefelsaures Kupfer schlägt nach genauer Neutralisation der Lösung der arsenigen Säure mit Natriumhydroxyd einen gelbgrünen Niederschlag von Kupferdiarsenit nieder (a). Wird dieser Niederschlag in Natronlauge gelöst und die Lösung gekocht, so scheidet sich Kupferoxydul ab und Natriumdiarsenit und saures arsensaures Natrium ist in Lösung (b).

a. $2CuSO^4$ + $2Na^3AsO^3$ + H^2O =
Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat) — Arsenigsaures Natrium (Natriumarsenit) — Wasser

$Cu^2As^2O^5$ + $2Na^2SO^4$ + $2NaOH$
Diarsenigsaures Kupfer (Kupferdiarsenit) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Natriumhydroxyd

b. $2Cu^2As^2O^5$ + $8NaOH$ =
Diarsenigsaures Kupfer (Kupferdiarsenit) — Natriumhydroxyd

$2Cu^2O$ + $2Na^2HAsO^4$ + $Na^4As^2O^5$ + $3H^2O$
Kupferoxydul — Saures arsensaures Natrium (Dinatriumhydroarsenat) — Diarsenigsaures Natrium (Natriumdiarsenit) — Wasser

4) Blankes Kupfer überzieht sich in der mit Salzsäure versetzten Lösung des Anhydrids mit einem grauen Ueberzug von Arsenkupfer.

$2H^3AsO^3$ + $8Cu$ + $6HCl$ = As^2Cu^5 + $3CuCl^2$ + $6H^2O$
Arsenige Säure — Kupfer — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Arsenkupfer (Kupferarsenid) — Kupferchlorid — Wasser

5) Wird die Lösung des Arsenigsäureanhydrids oder eines arsenigsauren Salzes mit Zink und verdünnter Schwefelsäure versetzt, so

entwickelt sich neben Wasserstoff Arsenwasserstoff und schwefelsaures Zink wird gelöst.

$$\underset{\text{Arsenige Säure}}{2H^3AsO^3} + \underset{\text{Zink}}{8Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{8H^2SO^4} =$$

$$\underset{\substack{\text{Arsenwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffarsenid)}}}{2H^3As} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H^2} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures Zink}\\ \text{(Zinksulfat)}}}{8ZnSO^4}$$

Deutsche Pharmac. Antidotum Arsenici.

100 Teile der schwefelsauren Eisenoxydlösung werden mit 250 Teilen Wasser vermischt und dieser Flüssigkeit unter Umschütteln und möglichster Vermeidung von Erwärmung eine Mischung aus 15 Teilen gebrannter Magnesia und 250 Teilen Wasser hinzugefügt. Diese braune Schüttelmixtur werde stets frisch zum Gebrauche bereitet.

Beim Vermischen obiger Flüssigkeiten scheidet sich Eisenhydroxyd aus und schwefelsaures Magnesium ist in Lösung (a). Kommt frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit einer Lösung von Arsenigsäureanhydrid oder der Lösung eines arsenigsauren Salzes zusammen, so wird alles Arsen als unlösliches basisch arsenigsaures Eisenoxyd gebunden (b). Da Magnesiumoxyd im Ueberschufs vorhanden, so bindet auch dieses Arsen als unlösliches arsenigsaures Magnesium (c).

a. $$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Eisenoxyd}\\ \text{(Ferrisulfat)}}}{Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\substack{\text{Magnesium-}\\ \text{oxyd}}}{3MgO} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Magnesium}\\ \text{(Magnesiumsulfat)}}}{3MgSO^4} + \underset{\text{Eisenhydroxyd}}{Fe^2(OH)^6}$$

b. $$\underset{\text{Eisenhydroxyd}}{4Fe^2(OH)^6} + \underset{\text{Arsenige Säure}}{2H^3AsO^3} =$$

$$\underset{\text{Basisch-arsenigsaures Eisenoxyd}}{[Fe^2(AsO^3)^2 + 3Fe^2O^3 + 5H^2O]} + \underset{\text{Wasser}}{10H^2O}$$

c. $$\underset{\text{Magnesiumoxyd}}{3MgO} + \underset{\text{Arsenige Säure}}{2H^3AsO^3} = \underset{\substack{\text{Arsenigs. Magnesium}\\ \text{(Magnesiumarsenit)}}}{Mg^3(AsO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Arsensäureanhydrid (Arsenpentoxyd).

$$As^2O^5 = \begin{matrix} O''=As^{v}\!\!\begin{smallmatrix}\nearrow O'' \\ \searrow \end{smallmatrix} \\ \qquad\quad O'' \\ O''=As^{v}\!\!\begin{smallmatrix}\nearrow \\ \searrow O''\end{smallmatrix} \end{matrix} = \begin{matrix} O\,As^{v}O \\ O\,As^{v}O \end{matrix}\Big\}O$$

Darstellung. Wird Arsensäure bis zum schwachen Rotglühen erhitzt, so entweicht Wasser und Arsensäureanhydrid bleibt zurück.

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2H^3AsO^4} = \underset{\text{Arsensäureanhydrid}}{As^2O^5} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Eigenschaften. Das Arsensäureanhydrid stellt eine weifse, amorphe, in Wasser wenig lösliche Masse dar, die an feuchter Luft langsam Wasser aufnimmt und zu Arsensäure wird.

$$\underset{\text{Arsensäure-anhydrid}}{As^2O^5} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Arsensäure}}{2H^3AsO^4}$$

2) Stärker erhitzt, zerfällt das Arsensäureanhydrid in Sauerstoff und Arsenigsäureanhydrid.

$$\underset{\text{Arsensäure-anhydrid}}{As^2O^5} = \underset{\text{Arsenigsäure-anhydrid}}{As^2O^3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

Arsensäuren.

Man unterscheidet:

Orthoarsensäure $H^3AsO^4 = AsO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$

Pyroarsensäure $H^4As^2O^7 = O\left\{\begin{matrix}AsO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\\AsO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$

Metarsensäure $HAsO^3 = AsO\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$

Orthoarsensäure (Trihydroarseniat).

$$H^3AsO^4 = O'' = As^{v}\begin{matrix}\diagup O''-H'\\-O''-H'\\\diagdown O''-H'\end{matrix} = As^{v}O\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Darstellung. 1) Wird Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure erhitzt, so entsteht Arsensäure und Salpetrigsäureanhydrid entweicht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Arsenigsäureanhydrids Nr. 4.

2) Leitet man in die wässerige Lösung von Arsenigsäureanhydrid Chlor ein, so wird Arsensäure und Chlorwasserstoff gebildet.

$$\underset{\text{Arsenigsäure}}{2H^3AsO^3} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Arsensäure}}{2H^3AsO^4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{4HCl}$$

Eigenschaften. 1) Die Arsensäure bildet eine weifse Masse, die sich in Wasser ziemlich reichlich auflöst. Wird sie in heifsem Wasser gelöst und die Lösung abgekühlt, so krystallisiert die Arsensäure mit einem halben Molekül Krystallwasser. Durch Schwefligsäureanhydrid wird sie zu arseniger Säure reduziert (a), ebenso durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel (b). Die in letzterem Falle entstehende arsenige Säure wird aber durch Schwefelwasserstoff als Dreifach Schwefelarsen gefällt (c).

a. $H^3AsO^4 + SO^2 + H^2O = H^3AsO^3 + H^2SO^4$
Arsensäure, Schwefligsäureanhydrid, Wasser, Arsenige Säure, Schwefelsäure

b. *Formel siehe bei Darstellung der Orthophosphorsäure Nr. 3 e Seite 144.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 3 f.*

2) Mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, destilliert Chlorarsen über unter Entwickelung von Chlorgas.

$H^3AsO^4 + 5HCl = AsCl^3 + Cl^2 + 4H^2O$
Arsensäure, Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Chlorarsen (Arsentrichlorid), Chlor, Wasser

3) Wird die Arsensäure längere Zeit auf 180° erhitzt, so gibt sie Wasser ab und verwandelt sich in Pyroarsensäure (a), welche über 200° erhitzt, unter Abgabe von Wasser, zu Metarsensäure wird (b). In dunkler Rotglut geht die Metarsensäure in Arsensäureanhydrid über (c) und bei noch stärkerem Glühen zerfällt diese in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff (d). Pyro- und Metarsensäure gehen sogleich, wenn sie mit Wasser zusammenkommen, wieder in Orthoarsensäure über (e).

a. $2H^3AsO^4 = H^4As^2O^7 + H^2O$
Arsensäure, Pyroarsensäure, Wasser

b. $H^4As^2O^7 = 2HAsO^3 + H^2O$
Pyroarsensäure, Metarsensäure, Wasser

c. $2HAsO^3 = As^2O^5 + H^2O$
Metarsensäure, Arsensäureanhydrid, Wasser

d. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Arsensäureanhydrids Nr. 2.*

e. $H^4As^2O^7 + H^2O = 2H^3AsO^4$
Pyroarsensäure, Wasser, Orthoarsensäure

$HAsO^3 + H^2O = H^3AsO^4$
Metarsensäure, Wasser, Orthoarsensäure

4) Die Orthoarsensäure ist eine dreibasische Säure und bildet drei Reihen von Salzen, in welchen 3, 2 und 1 Atom Wasserstoff durch Metall vertreten werden, z. B.:

$Na^3AsO^4 = AsO\begin{cases} ONa \\ ONa \\ ONa \end{cases}$ Neutrales arsensaures Natrium oder dreibasisch arsensaures Natrium (Orthonatriumarsenat)

$Na^2HAsO^4 = AsO\begin{cases} OH \\ ONa \\ ONa \end{cases}$ Einfach saures arsensaures Natrium oder Zweibasisch arsensaures Natrium oder Anderthalbfach arsensaures Natrium (Dinatriumhydroarsenat)

$$NaH^2AsO^4 = AsO\begin{cases} OH \\ OH \\ ONa \end{cases}$$ Zweifach saures arsensaures Natrium oder Einbasisch arsensaures Natrium (Natriumdihydroarsenat)

5) Die in Wasser löslichen arsensauren Alkalien entstehen durch Neutralisation der Arsensäure mit der Lösung eines kohlensauren Alkalis oder Alkalihydroxyds (a), ferner durch starkes Glühen von arsenigsauren Alkalien, wobei Arsen sublimiert (b). Die in Wasser unlöslichen arsensauren Salze werden durch Metallsalzlösungen aus arsensauren Alkalien gefällt (c); auch entstehen einige durch Glühen von arsenigsauren Salzen, wie z. B. arsensaures Silber durch Glühen von arsenigsaurem Silber neben metallischem Silber, Silberoxydul und Arsenigsäureanhydrid (d).

a. $H^3AsO^4 + 3KOH = K^3AsO^4 + 3H^2O$

Arsensäure; Kaliumhydroxyd; Neutrales arsensaures Kalium (Kaliumarsenat); Wasser

b. $5K^2HAsO^3 = 3K^3AsO^4 + KOH + As^2 + 2H^2O$

Saures arsenigsaures Kalium (Dikaliumhydroarsenit); Neutrales arsensaures Kalium (Kaliumarsenat); Kaliumhydroxyd; Arsen; Wasser

c. $Na^3AsO^4 + CuSO^4 + H^2O =$

Neutrales arsensaures Natrium (Natriumarsenat); Schwefels. Kupfer (Kupfersulfat); Wasser

$CuHAsO^4 + Na^2SO^4 + NaOH$

Saures arsensaures Kupfer (Kupferhydroarsenat); Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat); Natriumhydroxyd

d. $4Ag^3AsO^3 = 2Ag^3AsO^4 + Ag^2 + Ag^4O + As^2O^3$

Arsenigsaures Silber (Silberarsenit); Neutrales arsensaures Silber (Silberarsenat); Silber; Silberoxydul; Arsenigsäureanhydrid

6) Wird einfach saures arsensaures Kalium oder Natrium vorsichtig erhitzt, so entsteht pyroarsensaures Salz (a). Beim vorsichtigen Erhitzen von zweifach saurem arsensaurem Kalium oder Natrium bildet sich metarsensaures Salz (b). Mit Wasser zusammengebracht, verwandeln sich die pyro- und metarsensauren Salze in orthoarsensaure Salze (c).

a. $2Na^2HAsO^4 = Na^4As^2O^7 + H^2O$

Einfach saures arsensaures Natrium (Dinatriumhydroarsenat); Pyroarsensaures Natrium (Natriumpyroarsenat); Wasser

b. $NaH^2AsO^4 = NaAsO^3 + H^2O$

Zweifach saures arsensaures Natrium (Natriumdihydroarsenat); Metarsensaures Natrium (Natriummetarsenat); Wasser

c. $Na^4As^2O^7 + H^2O = 2Na^2HAsO^4$

Pyroarsensaures Natrium (Natriumpyroarsenat) — Wasser — Einfach saures arsensaures Natrium (Dinatriumhydroarsenat)

$NaAsO^3 + H^2O = NaH^2AsO^4$

Metarsensaures Natrium (Natriummetarsenat) — Wasser — Zweifach saures arsensaures Natrium (Natriumdihydroarsenat)

7) Salpetersaures Silber erzeugt in den neutralen Lösungen der arsensauren Salze einen rotbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber.

$Na^3AsO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3AsO^4 + 3NaNO^3$

Neutrales arsensaures Natrium (Natriumarsenat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Arsensaures Silber (Silberarsenat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

8) Schwefelsaures Kupfer erzeugt in den neutralen Lösungen der arsensauren Salze einen blaugrünen Niederschlag von arsensaurem Kupfer.

Formel siehe oben Nr. 5 c.

9) Schwefelwasserstoff erzeugt in den mit Salzsäure angesäuerten Lösungen der arsensauren Salze erst nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag, der aus Dreifach Schwefelarsen und aus Schwefel besteht. Es wird nämlich die Arsensäure zuerst unter Abscheidung von Schwefel zu arseniger Säure reduziert (a) und diese dann durch Schwefelwasserstoff als Dreifach Schwefelarsen gefällt (b).

a. $2K^3AsO^4 + 6HCl + 2H^2S =$

Arsensaures Kalium (Kaliumarsenat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

$2H^3AsO^3 + 6KCl + S^2 + 2H^2O$

Arsenige Säure — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Schwefel — Wasser

b. $2H^3AsO^3 + 3H^2S = As^2S^3 + 6H^2O$

Arsenige Säure — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Wasser

10) Die Arsensäure, sowie deren Salze entwickeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure neben Wasserstoff auch Arsenwasserstoff.

$2Na^3AsO^4 + 9Zn + 12H^2SO^4 =$

Arsensaures Natrium (Natriumarsenat) — Zink — Schwefelsäure

$2H^3As + 8H^2O + 9ZnSO^4 + H^2 + 3Na^2SO^4$

Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid) — Wasser — Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Wasserstoff — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

11) Versetzt man eine Lösung der Arsensäure oder eines arsensauren Salzes mit Ammoniak, Chlormagnesium und Chlorammonium (letzteres nur, um die Fällung von Magnesiumhydroxyd zu verhindern), so erhält man einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammonium-Magnesium.

$$H^3AsO^4 + MgCl^2 + 3NH^3 + 6H^2O =$$
Arsensäure — Chlormagnesium (Magnesiumchlorid) — Ammoniak — Wasser

$$[(NH^4)MgAsO^4 + 6H^2O] + 2NH^4Cl$$
Arsensaures Ammonium-Magnesium (Ammon-Magnesiumarsenat) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

Gewichtsanalytische und mafsanalytische Bestimmung des Arsens uud seiner Sauerstoff-Verbindungen.

1) Das Arsen wird zuerst in Arsensäure, die arsenigsauren Verbindungen in arsensaure übergeführt, indem man sie mit Salpetersäure erhitzt (a). Man versetzt die Lösung mit Ammoniak im Ueberschufse, hierauf mit einem Gemenge von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak, wodurch ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurem Ammonium-Magnesium (b) entsteht. Dieser wird ausgewaschen, bei 100° getrocknet, und anfangs gelinde, dann stärker geglüht, wobei Ammoniak und Wasser entweichen, und pyroarsensaures Magnesium zurückbleibt (c), aus dessen Gewichte die Menge Arsen berechnet werden kann (d).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Arsenigsäureanhydrids Nr. 4.*

b. *Formel siehe oben bei den Eigenschaften der Arsensäure Nr. 11.*

c. $$2[(NH^4)MgAsO^4 + 6H^2O] =$$
Arsensaures Ammonium-Magnesium (Ammonmagnesiumarsenat)

$$Mg^2As^2O^7 + 2NH^3 + 13H^2O$$
Pyroarsensaures Magnesium (Magnesiumpyroarsenat) — Ammoniak — Wasser

d. $Mg^2As^2O^7 : As^2 =$ die gefundene Menge pyroarsensaures Magnesium : x
Pyroarsensaures Magnesium (310) — (2 . 75)

2) Mafsanalytisch bestimmt man die Arsenigsäure und ihre Verbindungen, indem man ihre Lösung mit saurem kohlensaurem Natrium, etwas Stärkelösung und soviel $^1/_{10}$ Normal Jodlösung versetzt, bis dauernde Bläuung der Flüssigkeit eintritt. Das Jod verwandelt die arsenige Säure in Arsensäure und die arsenigsauren Salze in arsensaure Salze, während Jodmetall und Wasser gebildet wird, und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$$2Na^3AsO^3 + 2J^2 + 4NaHCO^3 =$$
Arsenigsaures Natrium (Natriumarsenit) (entsprechend $As^2O^3 = 198$) — Jod (4 . 127) — Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat)

$$2Na^3AsO^4 + 4NaJ + 4CO^2 + 2H^2O$$
Arensaures Natrium (Natriumarsenat) — Jodnatrium (Natriumjodid) — Kohlensäureanhydrid — Wasser

2 Moleküle Jod ($4 \times 127 = 508$) entsprechen 1 Molekül Arsenigsäureanhydrid (198). Die $^{1}/_{10}$ Normal Jodlösung enthält in 1 Liter 12,7 gr Jod gelöst; diese entsprechen $\frac{19,8}{4} = 4,95$ gr Arsenigsäureanhydrid. 1 ccm der Jodlösung enthält 0,0127 gr Jod gelöst und entspricht 0,00495 gr Arsenigsäureanhydrid.

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoffgas	$H^{3}As$
Fester Arsenwasserstoff	$H^{2}As^{2}$.

Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid).

$H^{3}As$.

Molekulargewicht = 78.

Darstellung. 1) Schmilzt man Zink und Arsen zu gleichen Teilen zusammen, so erhält man eine Verbindung von Arsenzink, welche mit verdünnter Schwefelsäure Arsenwasserstoffgas entwickelt unter Bildung von schwefelsaurem Zink.

$As^{2}Zn^{3}$	+	$3H^{2}SO^{4}$	=	$2H^{3}As$	+	$3ZnSO^{4}$
Arsenzink (Zinkarsenid)		Schwefelsäure		Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)		Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)

2) Wird Arsennatrium mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, so wird Arsenwasserstoff frei und schwefelsaures Natrium gebildet.

$2AsNa^{3}$	+	$3H^{2}SO^{4}$	=	$2H^{3}As$	+	$3Na^{2}SO^{4}$
Arsennatrium (Natriumarsenid)		Schwefelsäure		Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

3) Mit Wasserstoff gemengt, erhält man das Gas, wenn arsenige Säure oder Arsensäure oder Verbindungen dieser Säuren mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammenkommen. Es bildet sich schwefelsaures Zink, Wasser, Wasserstoff und Arsenwasserstoff.

Formel siehe bei den Eigenschaften der arsenigen Säure Nr. 5 und der Arsensäure Nr. 10.

Eigenschaften. 1) Das Arsenwasserstoffgas ist ein farbloses, sehr giftiges, nach Knoblauch riechendes, coërcibles Gas, das angezündet zu Wasser und Arsenigsäureanhydrid verbrennt.

$2H^{3}As$	+	$3O^{2}$	=	$As^{2}O^{3}$	+	$3H^{2}O$
Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)		Sauerstoff		Arsenigsäureanhydrid		Wasser

2) Wird Arsenwasserstoff durch eine glühende Röhre geleitet, so zerfällt er in Arsen und Wasserstoff.

$4H^3As$	$=$	As^4	$+$	$6H^2$
Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)		Arsen		Wasserstoff

3) Wird die Flamme des Arsenwasserstoffgases durch Hineinhalten eines kalten Körpers abgekühlt, so verbrennt nur der Wasserstoff, während sich das Arsen auf dem kalten Körper als Arsenflecken (a) ablagert. Ebenso verhält sich auch Antimonwasserstoff. Zum Unterschied von diesem lösen sich die Arsenflecken in unterchlorigsaurer Natriumlösung auf, indem sich Arsenigsäureanhydrid und Chlornatrium (b) bildet; auch lösen sich dieselben in Salpetersäure von 1,2—1,3 spez. Gew. unter Bildung von arseniger Säure (c). Bringt man diese Lösung mit Ammoniak und salpetersaurem Silber zusammen, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber (d). Antimonflecken werden durch Salpetersäure in weifses, unlösliches Antimonoxyd (e) verwandelt.

a.	$4H^3As$	$+$	$3O^2$	$=$	As^4	$+$	$6H^2O$
	Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)		Sauerstoff		Arsen		Wasser

b.	As^4	$+$	$6NaClO$	$=$	$2As^2O^3$	$+$	$6NaCl$
	Arsen		Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit)		Arsenigsäure-anhydrid		Chlornatrium (Natriumchlorid)

c.	As^4	$+$	$4HNO^3$	$+$	$4H^2O$	$=$	$4H^3AsO^3$	$+$	$4NO$
	Arsen		Salpetersäure		Wasser		Arsenige Säure		Stickoxyd

d.	$2H^3AsO^3$	$+$	$6NH^3$	$+$	$6AgNO^3$	$=$
	Arsenige Säure		Ammoniak		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	

$2Ag^3AsO^3$	$+$	$6(NH^4)NO^3$
Arsenigsaures Silber (Silberarsenit)		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

e.	Sb^2	$+$	$6HNO^3$	$=$	Sb^2O^3	$+$	$3H^2O$	$+$	$6NO^2$
	Antimon		Salpetersäure		Antimonoxyd		Wasser		Stickstoffdioxyd

4) Leitet man Arsenwasserstoffgas in eine Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich metallisches Silber aus und arsenige Säure geht in Lösung (a). Auch Antimonwasserstoff erzeugt in der salpetersauren Silberlösung einen schwarzen Niederschlag, herrührend von Antimonsilber (b). Zur Unterscheidung beider Niederschläge filtriert man und neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak. Rührt der Niederschlag von Arsenwasserstoff her, so wird man nun durch salpetersaures Silber einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber erhalten (c), während andererseits kein Niederschlag entsteht.

a. $2H^3As + 12AgNO^3 + 6H^2O =$

Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Wasser

$2H^3AsO^3 + 6Ag^2 + 12HNO^3$

Arsenige Säure — Silber — Salpetersäure

b. $H^3Sb + 3AgNO^3 = SbAg^3 + 3HNO^3$

Antimonwasserstoff (Wasserstoffantimonid) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Antimonsilber — Salpetersäure

c. *Formel siehe oben Nr. 3 d.*

5) Werden Zinn, Kalium oder Natrium im Arsenwasserstoffgase geglüht, so entstehen Arsenmetalle und Wasserstoff wird frei.

$2H^3As + 3Na^2 = 2AsNa^3 + 3H^2$

Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid) — Natrium — Arsennatrium (Natriumarsenid) — Wasserstoff

6) Wird Arsenwasserstoffgas auf ein mit Quecksilberchloridlösung befeuchtetes Papier geleitet, so entsteht zuerst ein gelber, dann braungelber Fleck, indem Arsen abgeschieden wird und Quecksilberchlorür und Chlorwasserstoff sich bildet.

$4H^3As + 12HgCl^2 = 6Hg^2Cl^2 + As^4 + 12HCl$

Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid) — Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) — Arsen — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

7) Kommt Chlorgas mit Arsenwasserstoff zusammen, so bildet sich Chlorwasserstoff und Arsenchlorür.

$H^3As + 3Cl^2 = 3HCl + AsCl^3$

Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid) — Chlor — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Arsenchlorür (Arsentrichlorid)

Fester Arsenwasserstoff.

$$H^2As^2 = \begin{array}{l} As''' - H' \\ \| \\ As''' - H' \end{array}$$

Bringt man Arsennatrium mit Wasser zusammen, so wird Arsenwasserstoffgas und Wasserstoff frei, Natriumhydroxyd geht in Lösung und eine braune, sammtartige Masse von festem Arsenwasserstoff bleibt zurück.

$4AsNa^3 + 12H^2O = 2H^3As + 2H^2 + 12NaOH + H^2As^2$

Arsennatrium (Natriumarsenid) — Wasser — Arsenwasserstoffgas (Wasserstoffarsenid) — Wasserstoff — Natriumhydroxyd — Fester Arsenwasserstoff

Arsen und Chlor.

Arsenchlorür (Arsentrichlorid).

$AsCl^3$.

Molekulargewicht = 181,5.

Darstellung. 1) Gepulvertes Arsen verbrennt im Chlorgase zu Arsenchlorür.

$$\underset{\text{Arsen}}{As^4} + \underset{\text{Chlor}}{6\,Cl^2} = \underset{\substack{\text{Arsenchlorür}\\\text{(Arsentrichlorid)}}}{4\,AsCl^3}$$

2) Wird ein Gemenge von Chlornatrium, Arsenigsäureanhydrid und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so bildet sich saures schwefelsaures Natrium und Wasser und Arsenchlorür destilliert über.

$$\underset{\substack{\text{Arsenigsäure-}\\\text{anhydrid}}}{As^2O^3} + \underset{\substack{\text{Chlornatrium}\\\text{(Natriumchlorid)}}}{6\,NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6\,H^2SO^4} =$$

$$\underset{\substack{\text{Saures schwefelsaures}\\\text{Natrium}\\\text{(Natriumhydrosulfat)}}}{6\,NaHSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O} + \underset{\substack{\text{Arsenchlorür}\\\text{(Arsentrichlorid)}}}{2\,AsCl^3}$$

3) Wird eine Lösung von arseniger Säure mit Salzsäure gekocht, so verflüchtigt sich Arsenchlorür.

$$\underset{\text{Arsenige Säure}}{2\,H^3AsO^3} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{6\,HCl} = \underset{\substack{\text{Arsenchlorür}\\\text{(Arsentrichlorid)}}}{2\,AsCl^3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Das Arsenchlorür stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die sehr giftig ist, an der Luft raucht und durch viel Wasser in arsenige Säure und Chlorwasserstoff zerfällt.

$$\underset{\substack{\text{Arsenchlorür}\\\text{(Arsentrichlorid)}}}{AsCl^3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O} = \underset{\text{Arsenige Säure}}{H^3AsO^3} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{3\,HCl}$$

2) Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, entwickelt sich Arsenwasserstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff.

$$\underset{\text{Zink}}{3\,Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Arsenchlorür}\\\text{(Arsentrichlorid)}}}{AsCl^3} =$$

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures Zink}\\\text{(Zinksulfat)}}}{3\,ZnSO^4} + \underset{\substack{\text{Arsenwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffarsenid)}}}{H^3As} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{3\,HCl}$$

Mit Jod verbindet sich das Arsen direkt zu Arsenjodür AsJ^3, ebenso mit Brom zu Arsenbromür $AsBr^3$. Ersteres stellt ziegelrote Blättchen, letzteres eine weiſse krystallinische Masse dar.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Zweifach Schwefelarsen	As^2S^2	=	$\left.\begin{matrix} As'''S \\ As'''S \end{matrix}\right\}$
Dreifach Schwefelarsen	As^2S^3	=	$\left.\begin{matrix} As'''S \\ As'''S \end{matrix}\right\} S$
Fünffach Schwefelarsen	As^2S^5	=	$\left.\begin{matrix} S\,As^vS \\ S\,As^vS \end{matrix}\right\} S$

Zweifach Schwefelarsen.

$$As^2S^2 = \begin{matrix} As'''=S'' \\ | \\ As'''=S'' \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 214.

Vorkommen. Das Zweifach Schwefelarsen findet sich als Mineral und besitzt den Namen Realgar.

Darstellung. 1) Man sublimiert Arsenigsäureanhydrid und Schwefel, wobei Schwefligsäureanhydrid entweicht.

$$\underset{\text{Arsenigsäure-anhydrid}}{4\,As^2O^3} + \underset{\text{Schwefel}}{7\,S^2} = \underset{\text{Zweifach Schwefel-arsen}}{4\,As^2S^2} + \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{6\,SO^2}$$

2) Man schmilzt Schwefel und Arsenigsäureanhydrid in richtigem Verhältnis zusammen.

$$\underset{\text{Arsen}}{As^4} + \underset{\text{Schwefel}}{2\,S^2} = \underset{\text{Zweifach Schwefel-arsen}}{2\,As^2S^2}$$

3) Man sublimiert ein Gemenge von Arsenkies und Schwefelkies; es sublimiert Zweifach Schwefelarsen und Schwefeleisen bleibt zurück.

$$\underset{\text{Arsenkies}}{(FeS^2 + FeAs^2)} + \underset{\text{Schwefelkies}}{2\,FeS^2} = \underset{\text{Zweifach Schwefel-arsen}}{As^2S^2} + \underset{\text{Schwefeleisen (Eisensulfür)}}{4\,FeS}$$

Eigenschaften. 1) Das Zweifach Schwefelarsen stellt eine rote oder braunrote, glasige Masse dar, die an der Luft erhitzt zu Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid verbrennt.

$$\underset{\text{Zweifach Schwefelarsen}}{2\,As^2S^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{7\,O^2} = \underset{\text{Arsenigsäure-anhydrid}}{2\,As^2O^3} + \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{4\,SO^2}$$

2) In Wasser ist es unlöslich, löslich aber in Schwefelkalium Schwefelnatrium und Schwefelammonium, damit Sulfosalze bildend (a). Dieselben werden durch Säuren in der Weise zerlegt, dafs sich Zweifach Schwefelarsen wieder ausscheidet, Schwefelwasserstoff entweicht und ein Salz der entsprechenden Säure in Lösung geht (b).

a. As^2S^2	+	Na^2S	=	$Na^2As^2S^3$
Zweifach Schwefelarsen		Schwefelnatrium (Natriumsulfid)		Schwefelarsen-Natrium

b. $Na^2As^2S^3$	+	$2HCl$	=	As^2S^2	+	H^2S	+	$2NaCl$
Schwefelarsen-Natrium		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Zweifach Schwefelarsen		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Chlornatrium (Natriumchlorid)

Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid).

$$As^2S^3 = \begin{matrix} & S'' \\ As''' \lessgtr & \\ & S'' \\ As''' \lessgtr & \\ & S'' \end{matrix} = \left.\begin{matrix} As'''S \\ As'''S \end{matrix}\right\} S$$

Molekulargewicht = 246.

Vorkommen. Findet sich als Mineral unter den Namen Operment oder Auripigmentum.

Darstellung. 1) Wird Arsenigsäureanhydrid und Schwefel in dem richtigen Verhältnis zusammengeschmolzen, so entsteht Dreifach Schwefelarsen; ebenso bei der Sublimation des Arsenigsäureanhydrids mit Schwefel neben Schwefligsäureanhydrid.

$4As^2O^3$	+	$9S^2$	=	$4As^2S^3$	+	$6SO^2$
Arsenigsäureanhydrid		Schwefel		Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)		Schwefligsäureanhydrid

2) Wird in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von arseniger Säure Schwefelwasserstoff eingeleitet, so scheidet sich Dreifach Schwefelarsen aus unter Bildung von Wasser.

$2H^3AsO^3$	+	$3H^2S$	=	As^2S^3	+	$6H^2O$
Arsenige Säure		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)		Wasser

Eigenschaften. 1) Das Dreifach Schwefelarsen stellt eine gelbe, amorphe, glasige Masse oder ein citronengelbes Pulver dar. Erhitzt schmilzt dasselbe und läfst sich sublimieren. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Arsenigsäure- und Schwefligsäureanhydrid.

$2As^2S^3$	+	$9O^2$	=	$2As^2O^3$	+	$6SO^2$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)		Sauerstoff		Arsenigsäureanhydrid		Schwefligsäureanhydrid

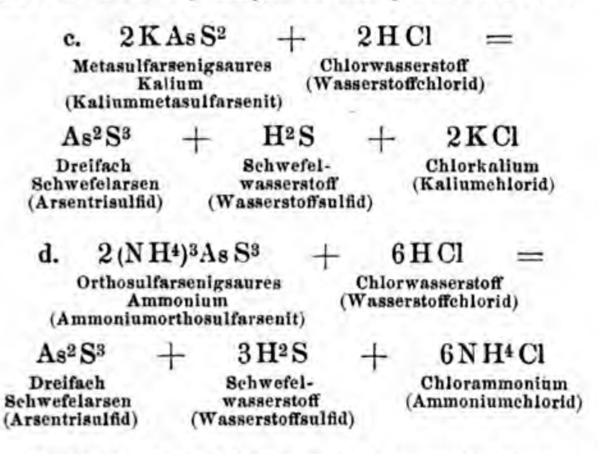
2) Das Dreifach Schwefelarsen verbindet sich mit den Schwefelmetallen und Hydrosulfiden der Alkalien zu sulfarsenigsauren Salzen, Sulfarsenite genannt. Diese besitzen teils die Formel (M = Alkali-

metall) M^3AsS^3, Orthosulfarsenite, teils $MAsS^2$, Metasulfarsenite. So löst sich das Dreifach Schwefelarsen in einer Lösung von Kaliumhydrosulfid, indem sich metasulfarsenigsaures Kalium bildet und Schwefelwasserstoff entweicht (a). In Schwefelammonium löst sich das Dreifach Schwefelarsen unter Bildung von orthosulfarsensaurem Ammonium und Freiwerden von Schwefelwasserstoff (b). Beide Lösungen werden auf Zusatz einer Säure in der Weise zerlegt, dafs sich Dreifach Schwefelarsen wieder ausscheidet, Schwefelwasserstoff entweicht und ein Salz der betreffenden Säure in Lösung bleibt (c u. d).

a. $As^2S^3 + 2KSH = 2KAsS^2 + H^2S$

Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Kaliumhydrosulfid — Metasulfarsenigsaures Kalium (Kaliummetasulfarsenit) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der arsenigen Säure Nr. 1 c.*



c. $2KAsS^2 + 2HCl =$

Metasulfarsenigsaures Kalium (Kaliummetasulfarsenit) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$As^2S^3 + H^2S + 2KCl$

Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

d. $2(NH^4)^3AsS^3 + 6HCl =$

Orthosulfarsenigsaures Ammonium (Ammoniumorthosulfarsenit) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$As^2S^3 + 3H^2S + 6NH^4Cl$

Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

3) Das Dreifach Schwefelarsen löst sich auch in den wässerigen Lösungen der Alkalihydroxyde und kohlensauren Alkalien, in Ammoniak und kohlensaurem Ammonium auf, indem neben metarsenigsaurem Salz metasulfarsenigsaures Salz gebildet wird (a). Wird diese Lösung mit einer Säure versetzt, so scheidet sich Dreifach Schwefelarsen aus unter Bildung eines Salzes der entsprechenden Säure (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der arsenigen Säure Nr. 1 d.*

b. $NaAsO^2 + 3NaAsS^2 + 4HCl =$

Metarsenigsaures Natrium (Natriummetarsenit) — Metasulfarsenigsaures Natrium (Natriummetasulfarsenit) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$2As^2S^3 + 4NaCl + 2H^2O$

Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Wasser

Fünffach Schwefelarsen (Arsenpentasulfid).

$$As^2S^5 = \begin{matrix} & & S'' \\ S''=As^{v} & & \\ & & S'' \\ S''=As^{v} & & \\ & & S'' \end{matrix} = \begin{matrix} S\,As^{v}\,S \\ S\,As^{v}\,S \end{matrix} \Big\} S$$

Darstellung. 1) Schmilzt man Dreifach Schwefelarsen mit Schwefel in richtigem Verhältnis zusammen, so erhält man Fünffach Schwefelarsen.

$$\underset{\text{Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)}}{As^2S^3} + \underset{\text{Schwefel}}{S^2} = \underset{\text{Fünffach Schwefelarsen (Arsenpentasulfid)}}{As^2S^5}$$

2) Sättigt man eine Lösung von arsensaurem Kalium oder Natrium mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich sulfarsensaures Kalium oder Natrium (a). Wird diese Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich Fünffach Schwefelarsen aus unter Bildung eines Chlormetalles und Schwefelwasserstoffs (b).

a. $$\underset{\text{Arsensaures Natrium (Natriumarsenat)}}{Na^3AsO^4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)}}{4H^2S} = \underset{\text{Sulfarsensaures Natrium (Natriumsulfarsenat)}}{Na^3AsS^4} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Sulfarsensaures Natrium (Natriumsulfarsenat)}}{2Na^3AsS^4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{6HCl} = \underset{\text{Fünffach Schwefelarsen (Arsenpentasulfid)}}{As^2S^5} + \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{6NaCl} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)}}{3H^2S}$$

Eigenschaften. 1) Das Fünffach Schwefelarsen stellt eine gelbe, feste Masse dar, die beim Erhitzen schmilzt und bei Luftabschlufs sublimierbar ist. Es löst sich in heifsen Lösungen von Alkalihydroxyden, sowie in Ammoniak auf, indem neben arsensauren Salzen sulfarsensaure Salze, Sulfarsenate, entstehen (a). Wird diese Lösung mit einer Säure versetzt, so scheidet sich Fünffach Schwefelarsen aus und ein entsprechendes Salz der Säure wird gebildet (b).

a. $$\underset{\text{Fünffach Schwefelarsen (Arsenpentasulfid)}}{4As^2S^5} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{24KOH} = \underset{\text{Sulfarsensaures Kalium (Kaliumsulfarsenat)}}{5K^3AsS^4} + \underset{\text{Arsensaures Kalium (Kaliumarsenat)}}{3K^3AsO^4} + \underset{\text{Wasser}}{12H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Sulfarsensaures Kalium (Kaliumsulfarsenat)}}{5K^3AsS^4} + \underset{\text{Arsensaures Kalium (Kaliumarsenat)}}{3K^3AsO^4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{24HCl} =$$
$$\underset{\text{Fünffach Schwefelarsen (Arsenpentasulfid)}}{4As^2S^5} + \underset{\text{Chlorkalium (Kaliumchlorid)}}{24KCl} + \underset{\text{Wasser}}{12H^2O}$$

2) Löst man Fünffach Schwefelarsen in Lösungen von Alkalisulfhydraten oder Schwefelalkalien, so bildet sich ein sulfarsensaures

Salz (a). Wird die Lösung mit einer Säure versetzt, so scheidet sich Fünffach Schwefelarsen aus, Schwefelwasserstoff entweicht und ein Salz der betreffenden Säure ist in Lösung (b).

a. $As^2S^5 + 6NaSH = 2Na^3AsS^4 + 3H^2S$

Fünffach Schwefelarsen (Arsenpentasulfid)	Natrium-hydrosulfid	Sulfarsensaures Natrium (Natriumsulfarsenat)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. *Formel siehe bei Darstellung von Fünffach Schwefelarsen Nr. 2 b.*

Abscheidung des Arsens aus seinen Schwefelverbindungen.

Werden die Schwefelverbindungen des Arsens mit Cyankalium und kohlensaurem Natrium gemengt und dieses Gemenge in einem Strom von Kohlensäureanhydrid erhitzt, so verflüchtigt sich Arsen und lagert sich in Form eines Arsenspiegels ab, während Schwefelcyankalium zurückbleibt.

$2As^2S^3 + 6K(CN) = As^4 + 6K(CNS)$

Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)	Cyankalium (Kaliumcyanid)	Arsen	Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat)

Antimon (Stibium). Sb.

Atomgewicht = 120. Molekulargewicht = ?. Drei- und fünfwertig.

Vorkommen. Das Antimon findet sich nur selten gediegen oder mit Sauerstoff verbunden. Meist findet es sich mit Schwefel verbunden als Antimonglanz oder Grauspiefsglanzerz Sb^2S^3. Mit andern Schwefelmetallen verbunden ist das Schwefelantimon ein Bestandteil vieler Mineralien.

Gewinnung. 1) Wird Schwefelantimon mit Eisen zusammengeschmolzen, so bildet sich Schwefeleisen und Antimon scheidet sich ab.

$Sb^2S^3 + Fe^3 = 3FeS + Sb^2$

Dreifach Schwefelantimon (Antimontrisulfid)	Eisen	Schwefeleisen (Eisensulfür)	Antimon

2) Wird Schwefelantimon in Flammenöfen geröstet, so bildet sich Antimonoxyd und antimonsaures Antimonoxyd neben kleinen Mengen von Antimonoxysulfid Sb^2S^2O unter Entweichen von Schwefligsäureanhydrid (a). Wird der Rückstand mit Kohle und kohlensaurem Natrium geglüht, so reduziert die Kohle die Sauerstoffverbindungen des Antimons, während Kohlenoxyd entweicht (b).

a. $3Sb^2S^3 + 14O^2 = 2Sb^2O^3 + Sb^2O^4 + 9SO^2$

Dreifach Schwefelantimon (Antimontrisulfid)	Sauerstoff	Antimonoxyd	Antimonsaures Antimonoxyd	Schwefligsäure-anhydrid

b. $2Sb^2O^3 + Sb^2O^4 + 10C = 6Sb + 10CO$

Antimonoxyd + Antimonsaures Antimonoxyd + Kohlenstoff = Antimon + Kohlenoxyd

3) Ganz rein wird Antimon gewonnen durch Zusammenschmelzen von basischem Antimonchlorür (Algarothpulver) mit kohlensaurem Natrium und Kohle, wobei sich Chlornatrium bildet und Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd entweicht und Antimon sich abscheidet (a). Oder man schmilzt Antimonoxyd mit Kohle unter einer Decke von Kochsalz zusammen; ersteres wird zu Antimon reduziert, und Kohlenoxyd entweicht (b).

a. $2SbOCl + Na^2CO^3 + C^2 =$

Basisches Antimonchlorür (Antimonylchlorid) + Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) + Kohlenstoff =

$Sb^2 + 2NaCl + 2CO^2 + CO$

Antimon + Chlornatrium (Natriumchlorid) + Kohlensäureanhydrid + Kohlenoxyd

b. $Sb^2O^3 + C^3 = Sb^2 + 3CO$

Antimonoxyd + Kohlenstoff = Antimon + Kohlenoxyd

Reinigung des käuflichen Antimons.

Das käufliche Antimon enthält meist noch kleine Mengen von Arsen, Schwefel, Blei, Kupfer, Eisen und anderen Metallen. Um das Antimon von fremden Metallen und Schwefel zu befreien, wird es mehrmals mit etwas Schwefelantimon und kohlensaurem Natrium geschmolzen. Die fremden Metalle gehen als Schwefelmetalle in die Schlacke (a). Der Schwefel bildet mit dem kohlensauren Natrium Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natrium, während Kohlensäureanhydrid entweicht (b). Ueberschüfsig zugesetztes Schwefelantimon setzt sich mit dem kohlensauren Natrium um in metantimonigsaures Natrium und metasulfantimonigsaures Natrium (c). Alle diese Salze werden mit der Schlacke entfernt.

a. $Sb^2S^3 + 3Pb = 3PbS + Sb^2$

Dreifach Schwefelantimon (Antimontrisulfid) + Blei = Schwefelblei (Bleisulfid) + Antimon

b. $2S^2 + 3Na^2CO^3 = 2Na^2S + Na^2S^2O^3 + 3CO^2$

Schwefel + Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) = Schwefelnatrium (Natriumsulfid) + Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) + Kohlensäureanhydrid

c. $2Sb^2S^3 + 2Na^2CO^3 =$

Dreifach Schwefelantimon (Antimontrisulfid) + Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) =

$NaSbO^2 + 3NaSbS^2 + 2CO^2$

Metantimonigsaures Natrium (Natriummetantimonit) + Metasulfantimonigsaures Natrium (Natriummetasulfantimonit) + Kohlensäureanhydrid

Um das Antimon von Arsen zu befreien, wird es gepulvert mit salpetersaurem und kohlensaurem Natrium geglüht, wobei das Arsen sich in arsensaures Natrium (a), das Antimon in antimonsaures Natrium verwandelt (b). Ersteres wird durch Behandeln des Glührückstandes mit Wasser entfernt, letzteres wird mit Kohle geglüht zu Antimon reduziert (c).

a. $$As^4 + 10NaNO^3 + 6Na^2CO^3 =$$
Arsen; Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat); Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

$$4Na^3AsO^4 + 10NaNO^2 + 6CO^2$$
Arsensaures Natrium (Natriumarsenat); Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit); Kohlensäure-anhydrid

b. $$Sb^2 + 5NaNO^3 + Na^2CO^3 =$$
Antimon; Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat); Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

$$2NaSbO^3 + 5NaNO^2 + CO^2$$
Antimonsaures Natrium (Natriumantimonat); Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit); Kohlensäure-anhydrid

c. $$2NaSbO^3 + 4C = Sb^2 + Na^2CO^3 + 3CO$$
Antimonsaures Natrium (Natriumantimonat); Kohlenstoff; Antimon; Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat); Kohlenoxyd

Eigenschaften. 1) Das Antimon ist ein silberweifses, grofsblätteriges, sehr sprödes Metall, das an der Luft zum Schmelzen erhitzt einen weifsen geruchlosen Dampf von Antimonoxyd entwickelt.

$$4Sb + 3O^2 = 2Sb^2O^3$$
Antimon; Sauerstoff; Antimonoxyd

2) Beim Erwärmen mit nicht zu konzentrierter Salpetersäure verwandelt es sich in ein weifses Pulver von Antimonoxyd, und Stickstoffdioxyd entweicht.

$$Sb^2 + 6HNO^3 = Sb^2O^3 + 3H^2O + 6NO^2$$
Antimon; Salpetersäure; Antimonoxyd; Wasser; Stickstoffdioxyd

3) Heifse konzentrierte Schwefelsäure verwandelt das Antimon in schwefelsaures Antimon unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid.

$$Sb^2 + 6H^2SO^4 = Sb^2(SO^4)^3 + 3SO^2 + 6H^2O$$
Antimon; Schwefelsäure; Schwefelsaures Antimon (Antimonsulfat); Schwefligsäure-anhydrid; Wasser

4) Königswasser löst es zu Antimonchlorür (a), bei längerer Einwirkung zu Antimonchlorid (b).

a. $$Sb^2 + 4HNO^3 + 6HCl = 2SbCl^3 + 3NO^2 + NO + 5H^2O$$
Antimon; Salpetersäure; Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid); Antimonchlorür (Antimontrichlorid); Stickstoffdioxyd; Stickoxyd; Wasser

b. $3SbCl^3 + 4HNO^3 + 6HCl = 3SbCl^5 + 3NO^2 + NO + 5H^2O$

Antimonchlorür (Antimontrichlorid)	Salpetersäure	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Antimonchlorid (Antimonpentachlorid)	Stickstoffdioxyd	Stickoxyd	Wasser

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

Antimonoxyd (Antimonigsäureanhydrid)	Sb^2O^3	=	$\left.\begin{matrix} Sb'''O \\ Sb'''O \end{matrix}\right\} O$
Antimonige Säure	$HSbO^2$	=	$Sb'''O.OH$
Antimonsäureanhydrid	$Sb^{v2}O^5$		
Metantimonsäure	$HSbO^3$	=	$Sb^vO \left\{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\right.$
Pyroantimonsäure	$H^4Sb^2O^7$	=	$O \left\{\begin{matrix} Sb^vO \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \\ Sb^vO \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$

Antimonoxyd (Antimontrioxyd, Antimonigsäureanhydrid).

$$Sb^2O^3 = \begin{matrix} O''=Sb''' \\ O''=Sb''' \end{matrix} \rangle O'' = \left.\begin{matrix} Sb'''O \\ Sb'''O \end{matrix}\right\} O$$

Molekulargewicht = 292.

Darstellung. 1) Beim Glühen von Antimon an der Luft verwandelt es sich in Antimonoxyd. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen antimonsaures Antimonoxyd Sb^2O^4.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimons Nr. 1.

2) Wird Antimon mit Salpetersäure von 1,18 bis zum Sieden erhitzt, so verwandelt es sich in Antimonoxyd und Stickstoffdioxyd entweicht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimons Nr. 2.

3) Bei längerem Rösten von Schwefelantimon bildet sich Antimonoxyd und Schwefligsäureanhydrid entweicht (a), nebenbei bildet sich auch antimonsaures Antimonoxyd (b).

a. $2Sb^2S^3 + 9O^2 = 2Sb^2O^3 + 6SO^2$

Schwefelantimon (Antimontrisulfid)	Sauerstoff	Antimonoxyd	Schwefligsäureanhydrid

b. $Sb^2S^3 + 5O^2 = Sb^2O^4 + 3SO^2$

Schwefelantimon (Antimontrisulfid)	Sauerstoff	Antimonsaures Antimonoxyd (Antimonantimonat)	Schwefligsäureanhydrid

4) Wird eine heifse Lösung von Antimonchlorür in eine siedende Lösung von kohlensaurem Natrium gebracht, so scheidet sich Antimonoxyd aus, Chlornatrium geht in Lösung und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$$2 SbCl^3 + 3 Na^2CO^3 = Sb^2O^3 + 6 NaCl + 3 CO^2$$

Antimonchlorür (Antimontrichlorid) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Antimonoxyd — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Kohlensäureanhydrid

5) Wird eine Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure mit Wasser vermischt, so scheidet sich Antimonoxychlorür (Algarothpulver) aus (a). Wird dieses ausgewaschen und mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium digeriert, so geht Chlornatrium in Lösung, Kohlensäureanhydrid entweicht und Antimonoxyd bleibt ungelöst (b).

a. $$SbCl^3 + H^2O = SbOCl + 2 HCl$$

Antimonchlorür (Antimontrichlorid) — Wasser — Antimonoxychlorür (Antimonylchlorid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $$2 SbOCl + Na^2CO^3 = Sb^2O^3 + 2 NaCl + CO^2$$

Antimonoxychlorür (Antimonylchlorid) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Antimonoxyd — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Kohlensäureanhydrid

Eigenschaften. 1) Das Antimonoxyd stellt ein weifses, geruch- und geschmackloses, krystallinisches Pulver dar, das, an der Luft erhitzt, zu antimonsaurem Antimonoxyd wird.

$$2 Sb^2O^3 + O^2 = 2 Sb^2O^4$$

Antimonoxyd — Sauerstoff — Antimonsaures Antimonoxyd (Antimonantimonat)

2) Mit Kohle geglüht oder im Wasserstoffstrome erhitzt, wird das Antimonoxyd zu Antimon reduziert. Im ersteren Falle wird Kohlensäureanhydrid, in letzterem Wasser gebildet.

a. $$2 Sb^2O^3 + C^3 = 2 Sb^2 + 3 CO^2$$

Antimonoxyd — Kohlenstoff — Antimon — Kohlensäureanhydrid

b. $$Sb^2O^3 + 3 H^2 = Sb^2 + 3 H^2O$$

Antimonoxyd — Wasserstoff — Antimon — Wasser

3) In Salzsäure löst sich das Antimonoxyd leicht zu Antimonchlorür.

$$Sb^2O^3 + 6 HCl = 2 SbCl^3 + 3 H^2O$$

Antimonoxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Antimonchlorür (Antimontrichlorid) — Wasser

4) Das Antimonoxyd löst sich beim Kochen mit Wasser und saurem weinsaurem Kalium (Weinstein) auf, indem ein Wasserstoffatom des sauren Salzes durch das einwertige Radical, Antimonyl, vertreten wird und weinsaures Antimonyl-Kalium (Brechweinstein) entsteht.

$$Sb^2O^3 + 2 C^4H^5KO^6 = 2 C^4H^4K(SbO)O^6 + H^2O$$

Antimonxyd — Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Weinsaures Antimonyl-Kalium (Antimonylkaliumtartrat) — Wasser

5) In Kalium- und Natriumhydroxydlösungen löst es sich, damit antimonigsaures Kalium oder Natrium, Antimonite, bildend.

$$Sb^2O^3 + 2NaOH + 5H^2O = 2(NaSbO^2 + 3H^2O)$$

Antimonoxyd — Natriumhydroxyd — Wasser — Antimonigsaures Natrium (Natriumantimonit)

6) Mit Säuren verbindet sich das Antimonoxyd als schwache Base zu neutralen und basischen Salzen. Bei den neutralen Salzen vertritt ein Atom Antimon 3 Wasserstoffatome der Säure. Wird z. B. Antimonoxyd in mäfsig konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so bildet sich neutrales schwefelsaures Antimon (a). Bei den basischen Salzen ist ein Wasserstoffatom der Säure durch das einwertige Radical, Antimonyl, vertreten. Die basischen Salze entstehen durch Zersetzung der neutralen Salze durch Wasser (b). Wird noch mehr Wasser zugesetzt, so zerfallen die basischen Salze in Antimonoxyd und freie Säure (c).

a. $$Sb^2O^3 + 3H^2SO^4 = Sb^2(SO^4)^3 + 3H^2O$$

Antimonoxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Antimon (Antimonsulfat) — Wasser

b. $$Sb^2(SO^4)^3 + 2H^2O = (SbO)^2SO^4 + 2H^2SO^4$$

Schwefelsaures Antimon (Antimonsulfat) — Wasser — Basisch schwefelsaures Antimon (Basisch Antimonsulfat) — Schwefelsäure

c. $$(SbO)^2SO^4 + H^2O = Sb^2O^3 + H^2SO^4$$

Basisch schwefelsaures Antimon (Basisch Antimonsulfat) — Wasser — Antimonoxyd — Schwefelsäure

Antimonige Säure (Antimonylhydroxyd).

$$HSbO^2 = O'' = Sb''' - O'' - H' = SbO.OH.$$

Darstellung. Versetzt man eine Auflösung von Antimonchlorür mit einer Auflösung von Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Natrium, so scheidet sich antimonige Säure aus, indem im ersten Falle Chlorkalium und Wasser (a), im letzteren Chlornatrium entsteht, und Kohlensäureanhydrid entweicht (b).

a. $$SbCl^3 + 3KOH = HSbO^2 + 3KCl + H^2O$$

Antimonchlorür (Antimontrichlorid) — Kaliumhydroxyd — Antimonige Säure — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser

b. $$2SbCl^3 + 3Na^2CO^3 + H^2O =$$

Antimonchlorür (Antimontrichlorid) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Wasser

$$2HSbO^2 + 6NaCl + 3CO^2$$

Antimonige Säure — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Kohlensäureanhydrid

Eigenschaften. 1) Die antimonige Säure stellt ein weifses Pulver dar, das beim Kochen mit Wasser sich in Antimonoxyd verwandelt.

$2HSbO^2$	=	Sb^2O^3	+	H^2O
Antimonige Säure		Antimonoxyd (Antimonigsäureanhydrid)		Wasser

2) Sie löst sich in Kali- und Natronlauge unter Bildung von antimonigsauren Salzen.

$HSbO^2$	+	KOH	=	$KSbO^2$	+	H^2O
Antimonige Säure		Kaliumhydroxyd		Antimonigs. Kalium (Kaliumantimonit)		Wasser

3) Als schwache Base verbindet es sich auch mit starken Säuren zu Salzen, in welchen entweder 1 Wasserstoffatom der Säure durch das einwertige Radical, Antimonyl, (a) oder 3 Wasserstoffatome der Säure durch 1 Atom des dreiwertigen Antimons vertreten sind (b).

a.	$HSbO^2$	+	HNO^3	=	$(SbO)NO^3$	+	H^2O
	Antimonige Säure		Salpetersäure		Salpetersaures Antimon (Antimonylnitrat)		Wasser
b.	$2HSbO^2$	+	$3H^2SO^4$	=	$Sb^2(SO^4)^3$	+	$4H^2O$
	Antimonige Säure		Schwefelsäure		Schwefels. Antimon (Antimonsulfat)		Wasser

Antimonsäureanhydrid (Antimonpentoxyd).

$$Sb^2O^5 = \begin{matrix} O''=Sb^v\!<\!\begin{matrix}O''\\ \\ \end{matrix} \\ \quad\;\; >O'' \\ O''=Sb^v\!<\!\begin{matrix} \\ O''\end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} O\,Sb^vO \\ O\,Sb^vO \end{matrix}\Big\} O$$

Darstellung. 1) Wird fein gepulvertes Antimon mit überschüssiger Salpetersäure behandelt und so lange erhitzt, bis die freie Salpetersäure ausgetrieben ist, so bleibt Antimonsäureanhydrid zurück.

$3Sb^2$	+	$10HNO^3$	=	$3Sb^2O^5$	+	$5H^2O$	+	$10NO$
Antimon		Salpetersäure		Antimonsäureanhydrid (Antimonpentoxyd)		Wasser		Stickoxyd

2) Wird Metantimonsäure schwach geglüht, so entweicht Wasser und Antimonsäureanhydrid bleibt zurück (a); ebenso beim Glühen von Pyroantimonsäure (b).

a.	$2HSbO^3$	=	Sb^2O^5	+	H^2O
	Metantimonsäure		Antimonsäureanhydrid (Antimonpentoxyd)		Wasser
b.	$H^4Sb^2O^7$	=	Sb^2O^5	+	$2H^2O$
	Pyroantimonsäure		Antimonsäureanhydrid (Antimonpentoxyd)		Wasser

Eigenschaften. Das Antimonsäureanhydrid stellt ein blafsgelbes amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das beim Glühen Sauerstoff abgibt und weifses antimonsaures Antimonoxyd zurückläfst.

$$2Sb^2O^5 = 2Sb^2O^4 + O^2$$

Antimonsäureanhydrid (Antimonpentoxyd) — Antimonsaures Antimonoxyd (Antimonantimonat) — Sauerstoff

Antimonsäure (Metantimonsäure).

$$HSbO^3 = O''{=}Sb^v\langle{}^{O''}_{O''-H'} = Sb^vO\left\{{}^{O}_{OH}\right.$$

Darstellung. Wird gepulvertes Antimon mit salpetersaurem Kalium geschmolzen und der Rückstand mit Wasser behandelt, so bleibt metantimonsaures Kalium zurück (a). Wird dieses längere Zeit mit Wasser gekocht, so löst es sich auf und Salpetersäure scheidet aus dieser Lösung Antimonsäure ab (b).

a. $Sb^2 + 6KNO^3 = 2KSbO^3 + 4KNO^2 + 2NO^2$

Antimon — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Metantimonsaures Kalium (Kaliummetantimonat) — Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit) — Stickstoffdioxyd

b. $KSbO^3 + HNO^3 = HSbO^3 + KNO^3$

Metantimonsaures Kalium (Kaliummetantimonat) — Salpetersäure — Antimonsäure — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

Eigenschaften. 1) Die Antimonsäure ist ein weifses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Kali- und Natronlauge auflöst unter Bildung von antimonsaurem Kalium oder Natrium.

$$HSbO^3 + NaOH = NaSbO^3 + H^2O$$

Antimonsäure — Natriumhydroxyd — Metantimonsaures Kalium (Kaliummetantimonat) — Wasser

2) Beim Erhitzen auf 275⁰ entsteht Antimonsäureanhydrid (a), bei weiterem Erhitzen auf 300⁰ antimonsaures Antimonoxyd (b).

a. *Formel siehe bei der Darstellung des Antimonsäureanhydrids Nr. 2 a.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimonsäureanhydrids.*

Pyroantimonsäure.

$$H^4Sb^2O^7 = \begin{matrix} O''{=}Sb^v\langle{}^{O''-H'}_{O''-H'} \\ \rangle O'' \\ O''{=}Sb^v\langle{}^{O''-H'}_{O''-H'} \end{matrix} = O\left\{\begin{matrix} SbO\left\{{}^{OH}_{OH}\right. \\ SbO\left\{{}^{OH}_{OH}\right. \end{matrix}\right.$$

Darstellung. Wird Antimonchlorid mit Wasser zusammen-

gebracht, so scheidet sich Pyroantimonsäure ab unter Bildung von Chlorwasserstoff.

$2SbCl^5$	+	$7H^2O$	=	$H^4Sb^2O^7$	+	$10HCl$
Antimonchlorid (Antimonpentachlorid)		Wasser		Pyroantimonsäure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Eigenschaften. 1) Die Pyroantimonsäure ist ein weifses Pulver, das sich wenig in Wasser löst. Bei 200° geht sie in Metantimonsäure (a), noch stärker erhitzt in Antimonsäureanhydrid über (b).

a.	$H^4Sb^2O^7$	=	$2HSbO^3$	+	H^2O
	Pyroantimonsäure		Metantimonsäure		Wasser

b. *Formel siehe bei Darstellung von Antimonsäureanhydrid Nr. 2 a.*

2) Die Pyroantimonsäure ist eine vierbasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale, in welchen alle 4 Wasserstoffatome der Säure durch Metall, und saure, in welchen nur 2 Wasserstoffatome ersetzt sind. So entsteht neutrales pyroantimonsaures Kalium, wenn man metantimonsaures Kalium mit überschüssigem Kaliumhydroxyd schmilzt und den Rückstand mit wenig Wasser behandelt. Es löst sich neutrales pyroantimonsaures Kalium auf (a), das durch mehr Wasser in saures pyroantimonsaures Kalium und Kaliumhydroxyd zerfällt (b).

a. $2KSbO^3$	+	$2KOH$	=	$K^4Sb^2O^7$	+	H^2O
Metantimonsaures Kalium (Kaliummetantimonat)		Kaliumhydroxyd		Pyroantimonsaures Kalium (Kaliumpyroantimonat)		Wasser

b. $K^4Sb^2O^7$	+	$2H^2O$	=	$K^2H^2Sb^2O^7$	+	$2KOH$
Pyroantimonsaures Kalium (Kaliumpyroantimonat)		Wasser		Saures pyroantimonsaures Kalium (Kaliumhydropyroantimonat)		Kaliumhydroxyd

3) Beim Glühen geht das saure pyroantimonsaure Kalium unter Austritt von Wasser in metantimonsaures Kalium über. Auch die Lösung des sauren pyroantimonsauren Kaliums verwandelt sich bald in metantimonsaures Kalium.

$K^2H^2Sb^2O^7$	=	$2KSbO^3$	+	H^2O
Saures pyroantimonsaures Kalium (Kaliumhydropyroantimonat)		Metantimonsaures Kalium (Kaliummetantimonat)		Wasser

4) Das saure pyroantimonsaure Kalium wird als Reagens auf Natriumsalze benützt, indem es damit einen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium erzeugt.

$H^2K^2Sb^2O^7$	+	$2NaNO^3$	+	$6H^2O$	=
Saures pyroantimonsaures Kalium (Kaliumhydropyroantimonat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Wasser	

$(Na^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O)$	+	$2KNO^3$
Saures pyroantimonsaures Natrium (Natriumhydropyroantimonat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

Verbindungen des Antimons mit Chlor.

Antimonchlorür $SbCl^3$
Antimonchlorid $SbCl^5$.

Antimonchlorür (Antimontrichlorid).

$SbCl^3$.

Molekulargewicht = 228,5.

Darstellung. 1) Wirkt trockenes Chlor auf überschüssiges Antimon ein, so bildet sich Antimonchlorür.

Sb^2	+	$3Cl^2$	=	$2SbCl^3$
Antimon		Chlor		Antimonchlorür

2) Man löst Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure und destilliert die überschüssige Säure ab; beginnt das Destillat zu erstarren, so wechselt man die Vorlage und destilliert das Antimonchlorür über.

Sb^2S^3	+	$6HCl$	=	$2SbCl^3$	+	$3H^2S$
Schwefelantimon (Antimonsulfür)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Antimonchlorür (Antimontrichlorid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

3) Man löst Antimonoxyd in Salzsäure; es bildet sich Antimonchlorür und Wasser.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimonoxyds Nr. 3.

Eigenschaften. 1) Das Antimonchlorür stellt eine weifse, weiche, krystallinische Masse dar, die an der Luft schwach raucht und zerfliefst. Wird die Lösung des Antimonchlorürs in salzsäurehaltigem Wasser mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein weifser Niederschlag von basischem Antimonchlorür, Algarothpulver genannt, ab, der, je nachdem viel oder wenig kaltes oder warmes Wasser angewendet wurde, eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. Versetzt man die Antimonchlorürlösung mit wenig Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich Antimonoxychlorür von der Zusammensetzung $SbOCl$ aus, das als Antimonchlorür betrachtet werden kann, in welchem ein Teil Chlor durch Sauerstoff ersetzt ist (a). Durch viel Wasser oder heifses Wasser wird eine noch basischere Verbindung niedergeschlagen von der Formel $Sb^4O^5Cl^2$; man kann diese betrachten als eine Verbindung von Antimonoxychlorür mit Antimonoxyd ($2SbOCl + Sb^2O^3 = Sb^4O^5Cl^2$) oder als Antimonyloxychlorid $(SbO)^4OCl^2$ (b). Weinsäure verhindert die Fällung des

Antimonchlorürs durch Wasser und löst das gebildete Antimonoxychlorür wieder auf, indem weinsaures Antimonyl (c) entsteht. Auch überschüssige Chlorwasserstoffsäure löst das Antimonoxychlorür unter Bildung von Antimonchlorür auf (d).

a. $SbCl^3 + H^2O = SbOCl + 2HCl$

Antimonchlorür (Antimontrichlorid) — Wasser — Antimonoxychlorür (Antimonylchlorür) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $4SbCl^3 + 5H^2O = (SbO)^4OCl^2 + 10HCl$

Antimonchlorür (Antimontrichlorid) — Wasser — Antimonyloxychlorid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

c. $2SbOCl + C^4H^6O^6 = C^4H^4(SbO)^2O^6 + 2HCl$

Antimonoxychlorür (Antimonylchlorür) — Weinsäure — Weinsaures Antimonyl (Antimonyltartrat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

d. $SbOCl + 2HCl = SbCl^3 + H^2O$

Antimonoxychlorür (Antimonylchlorür) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Antimonchlorür (Antimontrichlorid) — Wasser

2) Wird Antimonoxychlorür mit Wasser gekocht, so verwandelt es sich in die basischere Verbindung, Antimonyloxychlorid (a); länger mit Wasser gekocht, oder mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium digeriert, geht es in Antimonoxyd über (b).

a. $4SbOCl + H^2O = (SbO)^4OCl^2 + 2HCl$

Antimonoxychlorür (Antimonylchlorür) — Wasser — Antimonyloxychlorid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $(SbO)^4OCl^2 + Na^2CO^3 = 2Sb^2O^3 + 2NaCl + CO^2$

Antimonyloxychlorid — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Antimonoxyd — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Kohlensäureanhydrid

---

Oesterr. Pharmac. Stibium chloratum.

(Chloretum Stibii s. Antimonii. Stibium sesquichloratum. Murias Stibii. Antimonium chloratum. Butyrum Antimonii. Causticum antimoniale.)

Darstellung. 100 gr schwarzes gepulvertes Schwefelantimon werden mit 400 gr roher konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gelinde erwärmt, bis kein Schwefelwasserstoffgas mehr entweicht. Die Lösung wird dann bei gelinder Wärme in einer Porzellanschale verdunstet, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten krystallinisch erstarrt, worauf man die noch heifse Flüssigkeit in eine tubulierte, sehr gut getrocknete Glasretorte bringt und in eine mit Wasser gekühlte Vorlage destilliert.

Formel siehe oben bei Darstellung von Antimonchlorür Nr. 2.

Prüfung. 1) Die krystallisierte, farblose oder schwach gelbliche Masse zerfliefst an feuchter Luft und löst sich vollkommen in Weingeist. Die Lösung soll sich beim Zusammenmischen mit Wasser trüben und einen weifsen Niederschlag von basischem Antimonchlorür von wechselnder Zusammensetzung abscheiden (a), der in Weinsäure vollständig löslich ist (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimonchlorürs Nr. 1 a und b.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 1 c.*

2) Bei 72° schmilzt das Chlorantimon, bei 230° siedet es.

Antimonchlorid (Antimonpentachlorid).

$SbCl^5$.

Molekulargewicht = 299,5.

Darstellung. 1) Erhitzt man gepulvertes Antimon in überschüssigem Chlorgas, so bildet sich Antimonchlorid.

$$\underset{\text{Antimon}}{Sb^2} + \underset{\text{Chlor}}{5\,Cl^2} = \underset{\text{Antimonchlorid}}{2\,SbCl^5}$$

2) Leitet man Chlor über geschmolzenes Antimonchlorür, so bildet sich Antimonchlorid.

$$\underset{\substack{\text{Antimonchlorür}\\\text{(Antimontrichlorid)}}}{SbCl^3} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} = \underset{\substack{\text{Antimonchlorid}\\\text{(Antimonpentachlorid)}}}{SbCl^5}$$

Eigenschaften. 1) Das Antimonchlorid ist eine farblose oder schwach gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Antimonchlorür und Chlor zerfällt.

$$\underset{\substack{\text{Antimonchlorid}\\\text{(Antimonpentachlorid)}}}{SbCl^5} = \underset{\substack{\text{Antimonchlorür}\\\text{(Antimontrichlorid)}}}{SbCl^3} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2}$$

2) Mit Wasser zusammengebracht scheidet sich Pyroantimonsäure aus unter Bildung von Chlorwasserstoff.

Formel siehe bei Darstellung von Pyroantimonsäure.

Antimonbromid $SbBr^3$ und Antimonjodid SbJ^3 entstehen durch direkte Vereinigung der Elemente.

Antimon und Wasserstoff.

Antimonwasserstoff (Wasserstoffantimonid).

H^3Sb.

Molekulargewicht = 125.

Bildung. Kommen chlor- und salpetersäurefreie Lösungen von Antimonoxyd, Antimonsäure und deren Salzen oder Antimonchloride mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so entwickelt sich neben Wasserstoff Antimonwasserstoff.

$$\underset{\substack{\text{Antimon-}\\\text{oxyd}}}{Sb^2O^3} + \underset{\text{Zink}}{6\,Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6\,H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Antimon-}\\\text{wasserstoff}\\\text{(Wasserstoff-}\\\text{antimonid)}}}{2\,H^3Sb} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Zink}\\\text{(Zinksulfat)}}}{6\,ZnSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Der Antimonwasserstoff ist ein farbloses Gas, das in seinen Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit dem Arsen-

wasserstoff besitzt. Unterscheidung beider Gase siehe bei den Eigenschaften des Arsenwasserstoffgases Nr. 3 und 4 Seite 172.

2) Wird Antimonwasserstoff angezündet, so verbrennt er zu Antimonoxyd und Wasser.

$$2H^3Sb + 3O^2 = Sb^2O^3 + 3H^2O$$

Antimonwasserstoff (Wasserstoffantimonid) — Sauerstoff — Antimonoxyd — Wasser

3) Läfst man Antimonwasserstoffgas durch eine zum Glühen erhitzte Röhre streichen, so zerfällt es in Antimon und Wasserstoff; das Antimon legt sich als Antimonspiegel an die Röhre an.

$$2H^3Sb = Sb^2 + 3H^2$$

Antimonwasserstoff (Wasserstoffantimonid) — Antimon — Wasserstoff

4) Hält man in die Flamme des brennenden Antimonwasserstoffs einen kalten Körper, so schlägt sich das Antimon als Antimonflecken darauf nieder, während der Wasserstoff zu Wasser verbrennt.

$$4H^3Sb + 3O^2 = 2Sb^2 + 6H^2O$$

Antimonwasserstoff (Wasserstoffantimonid) — Sauerstoff — Antimon — Wasser

5) Leitet man Antimonwasserstoff in eine salpetersaure Silberlösung, so scheidet sich Antimonsilber ab.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Arsenwasserstoffs Nr 4 b Seite 173.

6) Läfst man Antimonwasserstoff auf ein mit Quecksilberchloridlösung befeuchtetes Papier streichen, so färbt sich dieses dunkelgrau, indem sich metallisches Antimon ausscheidet unter Bildung von Quecksilberchlorür und Chlorwasserstoff.

$$2H^3Sb + 6HgCl^2 = 3Hg^2Cl^2 + Sb^2 + 6HCl$$

Antimonwasserstoff (Wasserstoffantimonid) — Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) — Antimon — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Antimonsulfür $Sb^2S^3 = \left.\begin{matrix} Sb'''S \\ Sb'''S \end{matrix}\right\} S$

Antimonsulfid $Sb^2S^5 = \left.\begin{matrix} SSb^vS \\ SSb^vS \end{matrix}\right\} S$

Antimonsulfür (Antimontrisulfid).

$$Sb^2S^3 = \begin{matrix} S''=Sb''' \diagdown \\ \quad S'' \\ S''=Sb''' \diagup \end{matrix} = \left.\begin{matrix} SbS \\ SbS \end{matrix}\right\} S$$

Molekulargewicht = 340.

Es ist in zwei allotropischen Modifikationen bekannt:

a. Graues krystallisiertes Schwefelantimon.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Grauspiefsglanzerz oder Antimonglanz.

Darstellung. Beim Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel bei Luftabschlufs und langsamen Erkalten wird krystallisiertes Schwefelantimon erhalten.

$2Sb^2$	+	$3S^2$	=	$2Sb^2S^3$
Antimon		Schwefel		Antimonsulfür (Antimontrisulfid)

b. Braunes amorphes Schwefelantimon.

Darstellung. 1) Wird geschmolzenes, graues Schwefelantimon in kaltes Wasser eingegossen, so erstarrt es zu einer roten, amorphen Masse, die ein rotbraunes Pulver liefert.

2) Wird eine mit Hilfe von Weinsäure hergestellte Lösung von Antimonchlorür mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, so scheidet sich ein orangeroter Niederschlag von amorphem Antimonsulfür aus.

$2SbCl^3$	+	$3H^2S$	=	Sb^2S^3	+	$6HCl$
Antimonchlorür (Antimontrichlorid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Antimonsulfür (Antimontrisulfid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

3) Wird krystallisiertes Antimonsulfür in Kaliumhydrosulfid gelöst, so bildet sich sulfantimonigsaures Kalium (a). Wird die Lösung mit einer Säure versetzt, so scheidet sich amorphes, rotbraunes Antimonsulfür aus (b).

a. Sb^2S^3	+	$2KSH$	=	$K^2Sb^2S^4$	+	H^2S
Krystallisiertes Antimonsulfür (Antimontrisulfid)		Kaliumhydrosulfid		Sulfantimonigsaures Kalium (Kaliumsulfantimonit)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. $K^2Sb^2S^4$	+	$2HCl$	=	Sb^2S^3	+	H^2S	+	$2KCl$
Sulfantimonigsaures Kalium (Kaliumsulfantimonit)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Amorphes Antimonsulfür (Antimontrisulfid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

4) Wird krystallisiertes Antimonsulfür in kochende Kaliumhydroxydlösung eingetragen, so löst es sich unter Bildung von sulfantimonigsaurem und antimonigsaurem Kalium (a). Wird diese Lösung mit einer Säure versetzt, so scheidet sich amorphes Antimonsulfür aus, und ein entsprechendes Salz der Säure und Wasser wird gebildet (b).

a. $4Sb^2S^3$	+	$8KOH$	=	$3K^2Sb^2S^4$	+	$2KSbO^2$	+	$4H^2O$
Krystallisiertes Antimonsulfür (Antimontrisulfid)		Kaliumhydroxyd		Sulfantimonigsaures Kalium (Kaliumsulfantimonit)		Antimonigsaures Kalium (Kaliumantimonit)		Wasser

b. $3K^2Sb^2S^4 + 2KSbO^2 + 4H^2SO^4 =$

Sulfantimonigsaures Kalium (Kaliumsulfantimonit) — Antimonigsaures Kalium (Kaliumantimonit) — Schwefelsäure

$4Sb^2S^3 + 4K^2SO^4 + 4H^2O$

Amorphes Antimonsulfür (Antimontrisulfid) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Wasser

Eigenschaften. 1) Das krystallisierte graue Schwefelantimon bildet bleigraue, krystallinische, metallglänzende Massen oder ein grauschwarzes, schweres Pulver. Das amorphe stellt ein hellrotbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver dar. Beim Erhitzen an der Luft nehmen beide Sauerstoff auf, Schwefligsäureanhydrid entweicht und antimonigsaures Antimonoxyd, die sogenannte Spiefsglanzasche, bleibt zurück. Wird diese mit Antimonsulfür zusammengeschmolzen, so erhält man das sogenannte Spiefsglanzglas.

Formel siehe bei der Darstellung des Antimonoxyds Nr. 3 b.

2) Das Antimonsulfür löst sich in Salzsäure auf unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Antimonchlorür.

Formel siehe bei Darstellung von Antimonchlorür Nr. 2.

3) Wird Antimonsulfür mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich schwefelsaures Antimon, Schwefligsäureanhydrid entweicht und Schwefel wird abgeschieden.

$2Sb^2S^3 + 12H^2SO^4 =$

Antimonsulfür (Antimontrisulfid) — Schwefelsäure

$2Sb^2(SO^4)^3 + 6SO^2 + 12H^2O + 3S^2$

Schwefelsaures Antimon (Antimonsulfat) — Schwefligsäureanhydrid — Wasser — Schwefel

4) Konzentrierte Salpetersäure verwandelt das Antimonsulfür in salpetersaures Antimon unter Abscheidung von Schwefel und Freiwerden von Stickstoffoxyd (a). Auch bildet sich etwas schwefelsaures Antimon (b).

a. $2Sb^2S^3 + 8HNO^3 = 4(SbO)NO^3 + 3S^2 + 4NO + 4H^2O$

Antimonsulfür (Antimontrisulfid) — Salpetersäure — Salpetersaures Antimon (Antimonylnitrat) — Schwefel — Stickstoffoxyd — Wasser

b. $Sb^2S^3 + 8HNO^3 = Sb^2(SO^4)^3 + 8NO + 4H^2O$

Antimonsulfür (Antimontrisulfid) — Salpetersäure — Schwefelsaures Antimon (Antimonsulfat) — Stickstoffoxyd — Wasser

5) Das Antimonsulfür verbindet sich mit vielen Schwefelmetallen zu sulfantimonigsauren Salzen, Sulfantimonite genannt. Sie besitzen die allgemeine Formel $M^2Sb^2S^4$ oder $MSbS^2$, in letzterem Falle kann man sie betrachten als antimonigsaure Salze, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Man erhält die sulfantimonigsauren Al-

kalien durch Zusammenschmelzen von Antimonsulfür mit Schwefelalkalien oder durch Kochen von Antimonsulfür mit den Lösungen von Schwefelalkalien (a). Auch durch Zusammenschmelzen von Antimonsulfür mit den Hydroxyden der Alkalien (b) oder mit kohlensauren Alkalien (c), sowie beim Kochen von Antimonsulfür mit Kalilauge (b) oder Lösungen von kohlensauren Alkalien (c) entstehen sulfantimonigsaure Alkalien neben antimonigsauren Alkalien. Weiter bilden sie sich beim Kochen von Antimonsulfür mit den Sulfhydraten der Alkalien und des Ammoniums unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff (d).

a. $Sb^2S^3 + K^2S = K^2Sb^2S^4$

Antimonsulfür (Antimontrisulfid)	Schwefelkalium (Kaliumsulfid)	Sulfantimonigsaures Kalium (Kaliumsulfantimonit)

b. *Formel siehe bei Darstellung von amorphem Schwefelantimon Nr. 4 a.*

c. $4Sb^2S^3 + 4Na^2CO^3 = 3Na^2Sb^2S^4 + 2NaSbO^2 + 4CO^2$

Antimonsulfür (Antimontrisulfid)	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	Sulfantimonigsaures Natrium (Natriumsulfantimonit)	Antimonigsaures Natrium (Natriumantimonit)	Kohlensäureanhydrid

d. $Sb^2S^3 + 2(NH^4)SH = (NH^4)^2Sb^2S^4 + H^2S$

Antimonsulfür (Antimontrisulfid)	Ammoniumhydrosulfid	Sulfantimonigsaures Ammonium (Ammoniumsulfantimonit)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

6) Wird eine zur Bildung von sulfantimonigsaurem und antimonigsaurem Kalium unzureichende Menge Kaliumhydroxyd oder kohlensaures Kalium mit Antimonsulfür zusammengeschmolzen, so bildet sich sulfantimonigsaures Kalium und Antimonoxysulfid, welch' letzteres beim Behandeln des Schmelzrückstandes mit Wasser ungelöst bleibt und den Namen Spiefsglanzsafran, Crocus Antimonii, führt.

$2Sb^2S^3 + 2KOH = K^2Sb^2S^4 + Sb^2OS^2 + H^2O$

Antimonsulfür (Antimontrisulfid)	Kaliumhydroxyd	Sulfantimonigsaures Kalium (Kaliumsulfantimonit)	Antimonoxysulfid	Wasser

7) Wird eine Lösung des sulfantimonigsauren Kaliums, wie es erhalten wird durch Zusammenschmelzen oder Kochen von Antimonsulfür mit Schwefelkalium (siehe Nr. 5 a), mit einer Säure versetzt, so wird amorphes Antimonsulfür abgeschieden und Schwefelwasserstoff entweicht (a). Versetzt man die Lösung von sulfantimonigsaurem Kalium und antimonigsaurem Kalium, wie man sie durch Schmelzen oder Kochen von Antimonsulfür mit Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kalium (siehe Nr. 5 b und c) erhält, mit einer Säure, so wird amorphes Antimonsulfür abgeschieden unter Bildung von Wasser (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von amorphem Schwefelantimon Nr. 3 b.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 4 b.*

8) Wird Antimonsulfür mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gekocht, so bildet sich sulfantimonigsaures Natrium und antimonigsaures Natrium und Kohlensäureanhydrid entweicht (a). Aufserdem bildet sich auch noch durch Einwirken beider Stoffe auf einander Schwefelnatrium und Antimonoxyd (b). Das sulfantimonigsaure Natrium vermag in der Siedehitze gröfsere Mengen von Antimonsulfür aufzulösen, welches sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Auch die Lösung des überschüssigen kohlensauren Natriums vermag in der Siedehitze Antimonoxyd aufzulösen, das sich ebenfalls beim Erkalten der Flüssigkeit wieder ausscheidet. Filtriert man daher die Flüssigkeit nach dem Kochen und läfst erkalten, so erhält man eine Ausscheidung, welche aus Antimonsulfür und Antimonoxyd besteht, und früher unter dem Namen Kermes offizinell war.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimonsulfürs Nr. 5 c.*

b. $Sb^2S^3 + 3Na^2CO^3 = 3Na^2S + Sb^2O^3 + 3CO^2$

Antimonsulfür (Antimontrisulfid) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Schwefelnatrium (Natriumsulfid) — Antimonoxyd — Kohlensäureanhydrid

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Stibium sulfuratum nigrum.**

1) Grauschwarze, strahlig krystallinische Stücke. Spez. Gew. 4,6 bis 4,7.

2) Das gepulverte Schwefelantimon mit 10 Teilen Salzsäure gekocht, löse sich bis auf 0,5 Prozent Rückstand unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Antimonchlorür.

Formel siehe bei Darstellung von Antimonchlorür Nr. 2.

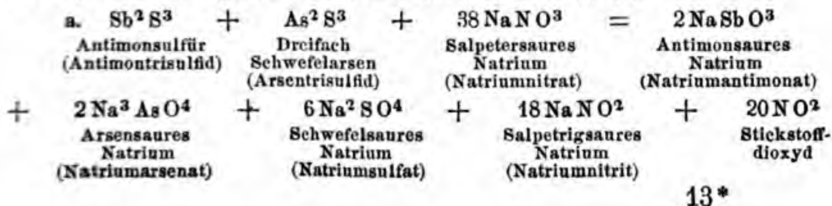
Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Stibium sulfuratum nigrum.**
(Antimonium crudum.)

1) Schwarzgraue, aus nadelförmigen, metallisch glänzenden, zerreiblichen Krystallen zusammengesetzte Stücke, welche sich an der Luft nicht verändern und bei schwachem Erhitzen schmelzen.

2) Mit Salzsäure benetzt entwickelt es Schwefelwasserstoff.

Formel siehe bei Darstellung von Antimonchlorür Nr. 2.

3) Das Antimonsulfür sei arsenfrei. Zur Prüfung auf Arsen vermenge man gepulvertes Antimon mit 3 Teilen salpetersaurem Natrium, trage das Gemenge portionenweise in einen glühenden Porzellantiegel ein und schmelze einige Zeit. Das Antimon verwandelt sich in antimonsaures Natrium, das beim Behandeln des Glührückstandes mit weingeisthaltigem Wasser zurückbleibt, während schwefelsaures Natrium, salpetrigsaures Natrium und, wenn Schwefelarsen zugegen war, arsensaures Natrium in Lösung geht (a). Die filtrierte Lösung säure man mit Salpetersäure, koche, bis alle salpetrige Säure entwichen (b), setze einige Tropfen salpetersaures Silber hinzu und neutralisiere mit Ammoniak; es wird sich bei geringer Menge von Arsen ein weifslicher, bei gröfserer Menge ein gelblicher bis roter Niederschlag von arsensaurem Silber ausscheiden (c).



a. $Sb^2S^3 + As^2S^3 + 38NaNO^3 = 2NaSbO^3$

Antimonsulfür (Antimontrisulfid) — Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) — Antimonsaures Natrium (Natriumantimonat)

$+ 2Na^3AsO^4 + 6Na^2SO^4 + 18NaNO^2 + 20NO^2$

Arsensaures Natrium (Natriumarsenat) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit) — Stickstoffdioxyd

b. $18\,NaNO^2 + 18\,HNO^3 = 18\,NaNO^3 + 9\,N^2O^3 + 9\,H^2O$

Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit) — Salpetersäure — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) — Salpetrigsäureanhydrid — Wasser

c. $Na^3AsO^4 + 3\,AgNO^3 = Ag^3AsO^4 + 3\,NaNO^3$

Arsensaures Natrium (Natriumarsenat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Arsensaures Silber (Silberarsenat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Antimonsulfid (Antimonpentasulfid).

$$Sb^2S^5 = \begin{matrix} S''=Sb^v\langle^{S''}_{\ \ S''} \\ S''=Sb^v\langle_{S''} \end{matrix} = \left.\begin{matrix} S\,Sb^v\,S \\ S\,Sb^v\,S \end{matrix}\right\} S$$

Molekulargewicht = 404.

Darstellung. 1) Man schmilzt ein inniges Gemenge von 10 Teilen wasserfreiem schwefelsaurem Natrium und 3 Teilen Kohle bis zum ruhigen Schmelzen und trägt dann unter Umrühren 5 Teile fein gepulvertes Antimonsulfür und 1 Teil Schwefelpulver ein und setzt die Schmelzung fort, bis die graue Farbe verschwunden ist. Die Kohle reduziert das schwefelsaure Natrium zu Schwefelnatrium (a) und dieses bildet mit dem Antimonsulfür und dem Schwefel sulfantimonsaures Natrium (b). Dieses löst sich beim Kochen der geschmolzenen Masse mit Wasser auf und krystallisiert beim Abdampfen der Lösung. Werden diese Krystalle (Schlippesches Salz) in Wasser gelöst und die Lösung in verdünnte Schwefelsäure eingegossen, so scheidet sich Antimonsulfid aus, Schwefelwasserstoff entweicht und schwefelsaures Natrium ist in Lösung (c).

a. $3\,Na^2SO^4 + 12\,C = 3\,Na^2S + 12\,CO$

Schwefels. Natrium (Natriumsulfat) (3 . 142) — Kohlenstoff — Schwefelnatrium (Natriumsulfid) — Kohlenoxyd

b. $3\,Na^2S + Sb^2S^3 + S^2 + 18\,H^2O = 2\,(Na^3SbS^4 + 9\,H^2O)$

Schwefelnatrium (Natriumsulfid) — Antimonsulfür (Antimontrisulfid) (340) — Schwefel (2 . 32) — Wasser — Sulfantimonsaures Natrium (Natriumsulfantimonat)

c. $2\,(Na^3SbS^4 + 9\,H^2O) + 3\,H^2SO^4 =$

Sulfantimonsaures Natrium (Natriumsulfantimonat) (2 . 481) — Schwefelsäure (3 . 82)

$Sb^2S^5 + 3\,Na^2SO^4 + 3\,H^2S + 18\,H^2O$

Antimonsulfid (Antimonpentasulfid) (404) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Wasser

2) Man stellt sich zuerst eine Lösung von Natriumhydroxyd dar,

indem man Aetzkalk (Calciumhydroxyd) mit kohlensaurem Natrium kocht (a). Trägt man sodann ein Gemenge von Antimonsulfür und Schwefel ein, so bildet sich sulfantimonsaures Natrium, das in Lösung geht, und metantimonsaures Natrium, das ungelöst bleibt (b). Nebenbei bildet sich etwas unterschwefligsaures Natrium, das beim Krystallisieren des sulfantimonsauren Natriums in der Mutterlauge bleibt. Die Krystalle werden in Wasser gelöst und die Lösung in verdünnte Säure geschüttet (c). Siehe oben Nr. 1.

a. $$\underset{\substack{\text{Calciumhydroxyd}\\(9\,.\,74)}}{9\,Ca(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Kohlensaures Natrium}\\\text{(Natriumcarbonat)}\\(9\,.\,286)}}{9\,(Na^2CO^3 + 10\,H^2O)} =$$

$$\underset{\substack{\text{Natriumhydroxyd}\\(18\,.\,40)}}{18\,NaOH} + \underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\\text{Calcium}\\\text{(Calciumcarbonat)}}}{9\,CaCO^3} + \underset{\text{Wasser}}{90\,H^2O}$$

b. $$\underset{\substack{\text{Antimonsulfür}\\\text{(Antimontrisulfid)}\\(4\,.\,340)}}{4\,Sb^2S^3} + \underset{\substack{\text{Schwefel}\\(8\,.\,32)}}{4\,S^2} + \underset{\substack{\text{Natriumhydroxyd}\\(18\,.\,40)}}{18\,NaOH} + \underset{\text{Wasser}}{45\,H^2O} =$$

$$\underset{\substack{\text{Sulfantimonsaures Natrium}\\\text{(Natriumsulfantimonat)}\\(5\,.\,481)}}{5\,(Na^3SbS^4 + 9\,H^2O)} + \underset{\substack{\text{Metantimonsaures}\\\text{Natrium}\\\text{(Natriummetantimonat)}}}{3\,NaSbO^3} + \underset{\text{Wasser}}{9\,H^2O}$$

c. *Formel siehe bei Nr. 1 c.*

Enthält das Antimonsulfür Dreifach Schwefelarsen beigemengt, so löst sich dieses beim Kochen mit Natriumhydroxyd auf als metasulfarsenigsaures Natrium und metarsenigsaures Natrium (a). Beim Krystallisieren des sulfantimonsauren Natriums bleiben die Arsenverbindungen in der Mutterlauge. Werden letztere nicht vollständig entfernt, so scheidet die Lösung, mit Säure zusammengebracht, Dreifach Schwefelarsen ab, welches das niederfallende Antimonsulfid verunreinigt (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der arsenigen Säure Nr. 1 d Seite 164.*

b. $$\underset{\substack{\text{Metasulfarsenig-}\\\text{saures Natrium}\\\text{(Natriummeta-}\\\text{sulfarsenit)}}}{3\,NaAsS^2} + \underset{\substack{\text{Metarsenigsaures}\\\text{Natrium}\\\text{(Natriummetarsenit)}}}{NaAsO^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H^2SO^4} =$$

$$\underset{\substack{\text{Dreifach}\\\text{Schwefelarsen}\\\text{(Arsentrisulfid)}}}{2\,As^2S^3} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Natrium}\\\text{(Natriumsulfat)}}}{2\,Na^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Das Antimonsulfid stellt ein gelbrotes, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver dar, das beim Glühen an der Luft sich in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt unter Entweichen von Schwefligsäureanhydrid (a). Bei Luftabschlufs erhitzt sublimiert Schwefel und Antimonsulfür bleibt zurück (b).

a. Sb^2S^5	+	$7O^2$	=	Sb^2O^4	+	$5SO^2$
Antimonsulfid (Antimonpentasulfid)		Sauerstoff		Antimonsaures Antimonoxyd (Antimonantimonat)		Schwefligsäure-anhydrid

b. Sb^2S^5	=	Sb^2S^3	+	S^2
Antimonsulfid (Antimonpentasulfid)		Antimonsulfür (Antimontrisulfid)		Schwefel

2) In heifser konzentrierter Salzsäure löst sich das Antimonsulfid zu Antimonchlorür, Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefel wird abgeschieden.

Sb^2S^5	+	$6HCl$	=	$2SbCl^3$	+	$3H^2S$	+	S^2
Antimonsulfid (Antimon-pentasulfid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Antimonchlorür (Antimon-trichlorid)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)		Schwefel

3) Mit Schwefelmetallen vereinigt sich das Antimonsulfid zu sulfantimonsauren Salzen, Sulfantimonate genannt, von der allgemeinen Formel:

$$M^3SbS^4 = S'' = Sb^{v} \begin{cases} S''-M' \\ S''-M' \\ S''-M' \end{cases}$$

Das sulfantimonsaure Kalium oder Natrium entsteht beim Auflösen von Antimonsulfid in Lösungen der Schwefelalkalien (a). Säuren fällen aus diesen Lösungen Antimonsulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff (b).

Auch in Ammoniumhydrosulfid ist das Antimonsulfid löslich unter Bildung von sulfantimonsaurem Ammonium und Freiwerden von Schwefelwasserstoff (c).

a. Sb^2S^5	+	$3Na^2S$	=	$2Na^3SbS^4$
Antimonsulfid (Antimonpentasulfid)		Schwefelnatrium (Natriumsulfid)		Sulfantimonsaures Natrium (Natriumsulfantimonat)

b. *Formel siehe bei Darstellung von Antimonsulfid Nr. 1 c.*

c. Sb^2S^5	+	$6(NH^4)SH$	=	$2(NH^4)^3SbS^4$	+	$3H^2S$
Antimonsulfid (Antimon-pentasulfid)		Ammonium-hydrosulfid		Sulfantimonsaures Ammonium (Ammonium-sulfantimonat)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)

4) Antimonsulfid löst sich in Ammoniaklösung (a) und in erwärmter Kalilauge (b) unter Bildung von sulfantimonsauren und antimonsauren Salzen. Versetzt man diese Lösung mit einer Säure, so wird alles Antimon als Fünffach Schwefelantimon niedergeschlagen und ein entsprechendes Salz der Säure und Wasser gebildet (c).

a. $4Sb^2S^5$	+	$18NH^3$	+	$9H^2O$	=	
Antimonsulfid (Antimonpentasulfid)		Ammoniak		Wasser		

$5(NH^4)^3SbS^4$	+	$3(NH^4)SbO^3$
Sulfantimonsaures Ammonium (Ammoniumsulfantimonat)		Antimonsaures Ammonium (Ammoniumantimonat)

b. $4Sb^2S^5 + 18KOH = 5K^3SbS^4 + 3KSbO^3 + 9H^2O$

$4Sb^2S^5$	$18KOH$	$5K^3SbS^4$	$3KSbO^3$	$9H^2O$
Antimonsulfid (Antimonpentasulfid)	Kalium-hydroxyd	Sulfantimonsaures Kalium (Kalium-sulfantimonat)	Antimonigsaures Kalium (Kaliumantimonat)	Wasser

c. $5K^3SbS^4 + 3KSbO^3 + 9H^2SO^4 = 4Sb^2S^5 + 9K^2SO^4 + 9H^2O$

$5K^3SbS^4$	$3KSbO^3$	$9H^2SO^4$
Sulfantimonsaures Kalium (Kaliumsulfantimonat)	Antimonsaures Kalium (Kaliumantimonat)	Schwefelsäure

$4Sb^2S^5$	$9K^2SO^4$	$9H^2O$
Antimonsulfid (Antimonpentasulfid)	Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)	Wasser

Deutsche Pharmac. Stibium sulfuratum aurantiacum.

Prüfung. 1) Feines orangegelbes, geruchloses Pulver. Beim Erhitzen in der Glasröhre sublimiert Schwefel, während schwarzes Schwefelantimon zurückbleibt.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimonsulfids Nr. 1 b.

2) Mit 20 Teilen Wasser geschüttelt gebe der Goldschwefel ein Filtrat, welches durch salpetersaures Silber nicht verändert werde. Ist der Niederschlag weifs, so rührt er von einer Chlorverbindung (a), ist er schwarz, von Schwefelnatrium (b) her.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure Nr. 4 a Seite 112.*

b. $Na^2S + 2AgNO^3 = Ag^2S + 2NaNO^3$

Na^2S	$2AgNO^3$	Ag^2S	$2NaNO^3$
Schwefelnatrium (Natriumsulfid)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Schwefelsilber (Silbersulfid)	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

3) In 200 Teilen Ammoniak löst sich derselbe bei gelindem Erwärmen ohne erheblichen Rückstand; es bildet sich sulfantimonsaures und antimonsaures Ammonium. Ein gröfserer Rückstand würde Schwefel oder Antimonoxyd anzeigen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimonsulfids Nr. 4 a.

4) Von Schwefelammonium werde er leicht aufgenommen, indem sich sulfantimonsaures Ammonium bildet und Schwefelwasserstoff frei wird.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimonsulfids Nr. 3 c.

5) Wird die Lösung des Antimonsulfids in Schwefelammonium (siehe Nr. 4) mit Salzsäure übersättigt, so fällt Antimonsulfid heraus (a). War das Antimonsulfid schwefelarsenhaltig, so löst sich das Schwefelarsen ebenfalls beim Behandeln mit Schwefelammonium, indem sich sulfarsenigsaures Ammonium bildet und Schwefelwasserstoff entweicht (b). Beim Uebersättigen mit Salzsäure fällt Dreifach Schwefelarsen heraus (c) und mischt sich dem Antimonsulfid bei. Wird der mehrfach mit Wasser gewaschene Niederschlag noch feucht mit der 10fachen Menge einer Lösung von kohlensaurem Ammonium (1 = 20) geschüttelt, so lösen sich nur Spuren von Antimonsulfid auf, wohl aber alles Schwefelarsen unter Bildung von sulfarsenigsaurem und metarsenigsaurem Ammonium (d). Auf Zusatz von Salzsäure wird aus dieser Lösung dreifach Schwefelarsen gefällt (e). Ein Zusatz von Schwefelwasserstoff beschleunigt diese Fällung.

a. $2(NH^4)^3SbS^4 + 6HCl = Sb^2S^5 + 6NH^4Cl + 3H^2S$

$2(NH^4)^3SbS^4$	$6HCl$	Sb^2S^5	$6NH^4Cl$	$3H^2S$
Sulfantimonsaures Ammonium (Ammonium-sulfantimonat)	Chlor-wasserstoff (Wasserstoff-chlorid)	Antimon-sulfid (Antimon-pentasulfid)	Chlor-Ammonium (Ammonium-chlorid)	Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der arsenigen Säure Nr. 1 c Seite 164.*

c. $2(NH^4)^3AsS^3 + 6HCl = As^2S^3 + 6NH^4Cl + 3H^2S$

$2(NH^4)^3AsS^3$	$6HCl$	As^2S^3	$6NH^4Cl$	$3H^2S$
Sulfarsenigsaures Ammonium (Ammonium-sulfarsenit)	Chlor-wasserstoff (Wasserstoff-chlorid)	Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)	Chlor-ammonium (Ammonium-chlorid)	Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)

d. As^2S^3 + $(NH^4)^4C^3O^8$ = $(NH^4)^3AsS^3$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat) — Sulfarsenigsaures Ammonium (Ammoniumsulfarsenit)

+ $(NH^4)AsO^2$ + $3CO^2$
Metarsenigsaures Ammonium (Ammoniummetarsenit) — Kohlensäureanhydrid

e. $(NH^4)^3AsS^3$ + $(NH^4)AsO^2$ + $4HCl$ =
Sulfarsenigsaures Ammonium (Ammoniumsulfarsenit) — Metarsenigsaures Ammonium (Ammoniummetarsenit) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

As^2S^3 + $4NH^4Cl$ + $2H^2O$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Wasser

6) Der Goldschwefel mufs vor Licht geschützt aufbewahrt werden, indem er unter dem Einflufs des Lichtes Sauerstoff aufnimmt und antimonoxyd- und schwefelsäurehaltig wird.

Sb^2S^5 + $9O^2$ + $5H^2O$ = Sb^2O^3 + $5H^2SO^4$
Antimonsulfid (Antimonpentasulfid) — Sauerstoff — Wasser — Antimonoxyd — Schwefelsäure

Oesterr. Pharmac. Stibium sulfuratum aurantiacum.

(Sulfur auratum Antimonii. Oxydum Stibii hydrosulfuratum aurantiacum. Sulfur stibiatum aurantiacum. Antimonium sulfuratum.)

Darstellung. 1900 gr krystallisch kohlensaures Natrium werden in 8400 gr heifsen Wassers gelöst, dann ein Brei aus 420 gr Calciumoxyd und 2500 gr gemeinen Wassers zugefügt. In die siedende Mischung trage man 210 gr Schwefel und 630 gr aufs feinste gepulvertes schwarzes Schwefelantimon ein, koche unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die aschgraue Färbung verschwunden ist, worauf man absetzen läfst und die klar abgezogene Flüssigkeit zur Krystallisation bringt. 350 gr der Krystalle löse man in 2000 gr destillierten Wassers und giefse diese Lösung in einer Mischung von 105 gr reiner konzentrierter Schwefelsäure und 4300 gr destillierten Wassers. Der Niederschlag wird ausgewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und in einem vor Licht geschützten Glase aufbewahrt.

Chemischen Vorgang und Formeln siehe bei der Darstellung von Antimonsulfid Nr. 2.

Prüfung. 1) Es sei ein sehr feines, orangerotes, stark abfärbendes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in einer Auflösung von Kaliumhydroxyd vollständig lösen soll, indem sulfantimonsaures und antimonsaures Kalium entstehen. Ein Rückstand würde fremde Schwefelmetalle, wie Schwefelblei, Schwefeleisen etc. anzeigen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimonsulfids Nr. 4 b.

2) In Chlorwasserstoffsäure soll sich der Goldschwefel unter Zurücklassung von Schwefel zu Antimonchlorür lösen, und Schwefelwasserstoff entweicht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Antimonsulfids Nr. 2.

Bor. B.

Atomgewicht = 11; dreiwertig.

Vorkommen. Das Bor findet sich in freiem Zustande nicht; mit Sauerstoff verbunden als Borsäure ist es in den Wasserdämpfen

gelöst, welche im Toskanischen dem Erdboden entströmen; als borsaures Natrium findet es sich als Borax, mit Magnesium und Sauerstoff verbunden ist es im Boracit enthalten etc.

Darstellung. Es sind zwei allotropische Modifikationen des Bors bekannt, nämlich armorphes und krystallisiertes Bor.

a. Amorphes Bor wird erhalten, indem man Borsäureanhydrid mit Natrium unter einer Decke von Kochsalz erhitzt; es bildet sich metaborsaures Natrium und Bor wird frei.

$$\underset{\text{Borsäureanhydrid}}{4B^2O^3} + \underset{\text{Natrium}}{3Na^2} = \underset{\text{Bor}}{B^2} + \underset{\text{Metaborsaures Natrium (Natriummetaborat)}}{6NaBO^2}$$

Eigenschaften. 1) Das amorphe Bor stellt ein dunkelbraungrünes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das auf 300⁰ erhitzt zu Borsäureanhydrid verbrennt.

$$\underset{\text{Bor}}{2B^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O^2} = \underset{\text{Borsäureanhydrid}}{2B^2O^3}$$

2) In reinem Stickstoffgas, Stickstoffoxydgas oder Ammoniak geglüht verwandelt sich das Bor in Borstickstoff.

$$\underset{\text{Bor}}{B^2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} = \underset{\text{Borstickstoff}}{2BN} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H^2}$$

3) Im Wasserdampf geglüht verwandelt es sich in Borsäureanhydrid und Wasserstoff entweicht.

$$\underset{\text{Bor}}{B^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Borsäureanhydrid}}{B^2O^3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H^2}$$

4) Mit Salpetersäure erhitzt entsteht Borsäure und Stickstoffdioxyd entweicht.

$$\underset{\text{Bor}}{B^2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO^3} = \underset{\text{Borsäure}}{2B(OH)^3} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{6NO^2}$$

b. Krystallisiertes Bor erhält man, indem man Borsäureanhydrid mit Aluminium im Kohlentiegel schmilzt; es bildet sich Aluminiumoxyd und krystallisiertes Bor.

$$\underset{\text{Aluminium}}{Al^2} + \underset{\text{Borsäureanhydrid}}{B^2O^3} = \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{Al^2O^3} + \underset{\text{Bor}}{B^2}$$

Eigenschaften. Das krystallisierte Bor stellt honiggelbe, unschmelzbare und unverbrennliche, sehr harte Krystalle dar, welche in Säuren unlöslich sind.

Verbindungen des Bors mit Sauerstoff.

Borsäureanhydrid	B^2O^3	$= \begin{matrix} OB \\ OB \end{matrix}\Big\} O$
Borsäure	H^3BO^3	$= B\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$
Metaborsäure	HBO^2	$= B\Big\{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$
Tetraborsäure	$H^2B^4O^7$	$= O\left\{\begin{matrix} B\Big\{\begin{matrix} OBO \\ OH \end{matrix} \\ B\Big\{\begin{matrix} OH \\ OBO \end{matrix} \end{matrix}\right.$

Borsäureanhydrid (Bortrioxyd).

$$B^2O^3 = \begin{matrix} O''=B''' \\ O''=B''' \end{matrix}\!\!>O'' = \begin{matrix} OB \\ OB \end{matrix}\Big\} O$$

Molekulargewicht = 70.

Darstellung. Wird Borsäure zum starken Rotglühen erhitzt, so entweicht Wasser und Borsäureanhydrid bleibt zurück.

$$\underset{\text{Borsäure}}{2H^3BO^3} = \underset{\text{Borsäureanhydrid (Bortrioxyd)}}{B^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Eigenschaften. Das Borsäureanhydrid stellt eine durchsichtige, sehr harte, glasartige Masse dar, die viele Metalloxyde mit charakteristischer Farbe auflöst und an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sich in Borsäure verwandelnd.

$$\underset{\text{Borsäureanhydrid (Bortrioxyd)}}{B^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Borsäure}}{2B(OH)^3}$$

Borsäure (Orthoborsäure).

$$B(OH)^3 = B'''\!\begin{matrix} \diagup O''-H' \\ -O''-H' \\ \diagdown O''-H' \end{matrix} = B\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Molekulargewicht = 62.

Darstellung und Gewinnung. 1) Wird eine heifs gesättigte Lösung von Borax (tetraborsaures Natrium) mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, so scheidet sich beim Erkalten Borsäure aus und Chlornatrium ist in Lösung.

$$Na^2B^4O^7, 10H^2O + 2HCl = 4B(OH)^3 + 2NaCl + 5H^2O$$

$Na^2B^4O^7, 10H^2O$	$2HCl$	$4B(OH)^3$	$2NaCl$	$5H^2O$
Tetraborsaures Natrium (Natriumtetraborat) (382)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5)	Borsäure (4 . 62)	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Wasser

2) Im Grofsen wird die Borsäure in Toskana gewonnen, indem man die dem Erdboden entströmenden Wasserdämpfe, welche Borsäure gelöst enthalten, in grofse Bassins leitet, welche mit Wasser gefüllt sind. Diese sehr verdünnte Auflösung wird zur Krystallisation verdampft und die Krystalle durch Umkrystallisieren gereinigt.

Eigenschaften. 1) Die Borsäure bildet farblose, perlmutterglänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Die wässerige Lösung rötet Lakmuspapier schwach und bräunt Curcumapapier. Die weingeistige Lösung brennt angezündet mit grüner Farbe.

2) Wird Borsäure auf 100⁰ erhitzt, so verliert sie 1 Molekül Wasser und es bleibt Metaborsäure, ein weifses Pulver, zurück (a). Auf 140⁰ erhitzt verlieren 4 Moleküle Borsäure 5 Moleküle Wasser und es ist Tetraborsäure, eine glasige Masse, im Rückstand (b). Zur Rotglut erhitzt, wird Borsäureanhydrid gebildet (c).

a. $$\underset{\text{Borsäure}}{B(OH)^3} = \underset{\text{Metaborsäure}}{HBO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Borsäure}}{4B(OH)^3} = \underset{\text{Tetraborsäure}}{H^2B^4O^7} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O}$$

c. *Formel siehe bei Darstellung von Borsäureanhydrid.*

3) Mit Basen bildet die Borsäure borsaure Salze, Borate genannt. Die Salze der dreibasischen Borsäure von der allgemeinen Formel M^3BO^3 sind sehr unbeständig. Die Salze der einbasischen Metaborsäure, Metaborate, sind beständig und besitzen die allgemeine Formel

$$MBO^2 = B'''\begin{matrix} \diagup O'' \\ \diagdown O''-M' \end{matrix}$$

ebenso die Salze der Tetraborsäure, welche die allgemeine Formel

$$M^2B^4O^7 = O''\begin{matrix} \diagup B'''\begin{matrix} \diagup O''-B'''=O'' \\ \diagdown O''-M' \end{matrix} \\ \diagdown B'''\begin{matrix} \diagup O''-M' \\ \diagdown O''-B'''=O'' \end{matrix} \end{matrix} = O\left\{\begin{matrix} B\left\{\begin{matrix} OBO \\ OM \end{matrix}\right. \\ B\left\{\begin{matrix} OM \\ OBO \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

besitzen.

Neutralisiert man eine Lösung von kohlensaurem Kalium oder Natrium oder eine Alkalihydroxydlösung mit Borsäure, oder schmilzt man kohlensaures Kalium oder Natrium mit Borsäure zusammen, so bildet sich ein tetraborsaures Salz (a). Schmilzt man gleiche Mole-

küle tetraborsaures Natrium mit kohlensaurem Natrium zusammen, so entsteht metaborsaures Natrium und Kohlensäureanhydrid entweicht (b).

a. $4B(OH)^3$	+	Na^2CO^3	=	$Na^2B^4O^7$	+	CO^2	+	$6H^2O$
Borsäure		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Tetraborsaures Natrium (Natrium-tetraborat)		Kohlensäure-anhydrid		Wasser

b. $Na^2B^4O^7$	+	Na^2CO^3	=	$4NaBO^2$	+	CO^2
Tetraborsaures Natrium (Natriumtetraborat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Metaborsaures Natrium (Natriummetaborat)		Kohlensäure-anhydrid

4) Trotzdem die Borsäure eine schwache Säure ist, so treibt sie doch wegen ihrer Feuerbeständigkeit stärkere Säuren in der Glühhitze aus ihren Verbindungen aus.

Na^2SO^4	+	$4B(OH)^3$	=	$Na^2B^4O^7$	+	H^2SO^4	+	$5H^2O$
Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Borsäure		Tetraborsaures Natrium (Natriumtetraborat)		Schwefelsäure		Wasser

---

Deutsche Pharmac. Acidum boricum.

Prüfung. 1) Farblose, glänzende, schuppenförmige, sich fettig anfühlende Krystalle, in 25 Teilen kalten und in 3 Teilen siedenden Wassers und in 15 Teilen Weingeist, auch in Glycerin löslich, beim Erhitzen schmelzend und eine nach dem Erkalten glasartige Masse hinterlassend, indem sie zuerst in Metaborsäure und dann in Tetraborsäure und zuletzt in Borsäureanhydrid übergeht.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Borsäure Nr. 2.

2) Die wässerige Lösung (1 = 50) mit wenig Salzsäure versetzt, färbt Curcumapapier braun, welche Färbung erst beim Trocknen des Papiers deutlich wird.

3) Die Lösung in Weingeist (1 = 16) oder Glycerin (1 = 40) verbrennt mit grün gesäumter Flamme. In ersterem Falle bildet sich Borsäureäthyläther und dieser verbrennt mit grüner Flamme. (Die Lösung in Glycerin ist während des Versuches fortwährend im Kochen zu erhalten.)

$3C^2H^5OH$	+	$B(OH)^3$	=	$(C^2H^5)^3BO^3$	+	$3H^2O$
Aethylalkohol		Borsäure		Borsäureäthyläther (Triäthylborat)		Wasser

4) Die wässerige Lösung (1 = 50) werde

a. durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert; eine dunkle Färbung würde Schwermetalle (Blei, Kupfer) anzeigen;

$PbCl^2$	+	H^2S	=	PbS	+	$2HCl$
Chlorblei (Bleichlorid)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelblei (Bleisulfid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. durch salpetersaures Baryum nicht getrübt; eine weiſse Fällung würde Schwefelsäure oder schwefelsaures Natrium anzeigen;

Na^2SO^4	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$2NaNO^3$
Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

c. auch durch salpetersaures Silber nicht verändert; eine weiſse Fällung zeigt Salzsäure oder Chlornatrium an;

$$NaCl + AgNO^3 = AgCl + NaNO^3$$

Chlornatrium (Natriumchlorid) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Chlorsilber (Silberchlorid) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

d. durch Schwefelcyankalium darf die Lösung nicht gerötet werden; es wäre in diesem Falle ein Eisenoxydsalz oder Eisenchlorid zugegen;

$$Fe^2Cl^6 + 6(CNS)K = Fe^2(CNS)^6 + 6KCl$$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat) — Schwefelcyaneisen (Ferrisulfocyanat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

e. durch überschüssiges Ammoniak darf die Lösung nicht gebläut werden, was Kupfer anzeigen würde;

$$CuCl^2 + 4NH^3 + H^2O = CuCl^2 + 4NH^3 . H^2O$$

Kupferchlorid — Ammoniak — Wasser — Kupferchloridammoniak

Bor und Stickstoff.

Borstickstoff (Bornitrid).

BN.

Bildung und Darstellung. 1) Erhitzt man amorphes Bor im Stickstoffgas, so bildet sich Borstickstoff; ebenso in geringer Menge neben Borsäureanhydrid beim Verbrennen des Bors an der Luft.

$$B^2 + N^2 = 2BN$$

Bor — Stickstoff — Borstickstoff

2) Wird wasserfreier Borax (tetraborsaures Natrium) mit Chlorammonium geglüht, so bildet sich Borstickstoff neben Borsäureanhydrid, Chlornatrium und Wasser.

$$Na^2B^4O^7 + 2NH^4Cl =$$

Tetraborsaures Natrium (Natriumtetraborat) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

$$2BN + 2NaCl + B^2O^3 + 4H^2O$$

Borstickstoff — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Borsäureanhydrid — Wasser

Eigenschaften. 1) Der Borstickstoff stellt ein weifses, amorphes Pulver dar, das beim Glühen im Wasserdampfe sich in Borsäure und Ammoniak verwandelt.

$$BN + 3H^2O = B(OH)^3 + NH^3$$

Borstickstoff — Wasser — Borsäure — Ammoniak

2) Wird Borstickstoff mit kohlensaurem Kalium zusammengeschmolzen, so bildet sich metaborsaures und cyansaures Kalium.

$$BN + K^2CO^3 = KBO^2 + KCNO$$

Borstickstoff — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Metaborsaures Kalium (Kaliummetaborat) — Cyansaures Kalium (Kaliumcyanat)

3) In Fluorwasserstoffsäure löst sich der Borstickstoff zu Ammoniumborfluorid auf.

BN	$+$	$4HFl$	$=$	$(NH^4)BFl^4$
Borstickstoff		Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid)		Ammoniumborfluorid

Bor und Chlor.

Chlorbor (Borchlorid).

BCl^3.

Molekulargewicht = 117,5.

Darstellung. 1) Beim Erhitzen von Bor im Chlorgas bildet sich Chlorbor.

B^2	$+$	$3Cl^2$	$=$	$2BCl^3$
Bor		Chlor		Chlorbor

2) Leitet man über ein glühendes Gemenge von Borsäureanhydrid und Kohle Chlorgas, so entsteht Chlorbor und Kohlenoxydgas.

B^2O^3	$+$	C^3	$+$	$3Cl^2$	$=$	$2BCl^3$	$+$	$3CO$
Borsäure-anhydrid		Kohlenstoff		Chlor		Chlorbor		Kohlenoxyd

Eigenschaft. Das Chlorbor ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas, das mit Wasser sich in Borsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt.

BCl^3	$+$	$3H^2O$	$=$	$B(OH)^3$	$+$	$3HCl$
Chlorbor		Wasser		Borsäure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Bor und Fluor.

Fluorbor (Borfluorid).

BFl^3.

Molekulargewicht = 68.

Darstellung. 1) Glüht man ein Gemenge von Borsäureanhydrid mit Fluorcalcium, so entweicht gasförmiges Fluorbor und Calciumoxyd bleibt zurück.

B^2O^3	$+$	$3CaFl^2$	$=$	$2BFl^3$	$+$	$3CaO$
Borsäure-anhydrid (Bortrioxyd)		Fluorcalcium (Calciumfluorid)		Fluorbor (Borfluorid)		Calciumoxyd

2) Erhitzt man ein Gemenge von Borsäureanhydrid und Fluorcalcium mit Schwefelsäure, so bildet sich Fluorbor, schwefelsaures Calcium und Wasser.

$$B^2O^3 + 3CaFl^2 + 3H^2SO^4 =$$

Borsäureanhydrid (Bortrioxyd) — Fluorcalcium (Calciumfluorid) — Schwefelsäure

$$2BFl^3 + 3CaSO^4 + 3H^2O$$

Fluorbor (Borfluorid) — Schwefels. Calcium (Calciumsulfat) — Wasser

Eigenschaften. Das Fluorbor ist ein farbloses Gas, das an feuchter Luft raucht und mit Wasser sich zersetzt, indem sich Borsäure abscheidet und Borfluorwasserstoffsäure sich löst (a). Letztere ist eine einbasische Säure, die sich beim Eindampfen ihrer Lösung zersetzt, indem Fluorwasserstoffgas entweicht und Borfluoridhydrat zurückbleibt (b). Mit Metallhydroxyden und kohlensauren Metallen liefert sie Salze, Borfluoride genannt (c), die meist in Wasser löslich sind.

a. $$4BFl^3 + 3H^2O = 3HBFl^4 + B(OH)^3$$

Fluorbor (Borfluorid) — Wasser — Borfluorwasserstoff (Wasserstoffborfluorid) — Borsäure

b. $$HBFl^4 + H^2O = HFl + BFl^3, H^2O$$

Borfluorwasserstoff (Wasserstoffborfluorid) — Wasser — Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid) — Borfluoridhydrat

c. $$HBFl^4 + KOH = KBFl^4 + H^2O$$

Borfluorwasserstoff (Wasserstoffborfluorid) — Kaliumhydroxyd — Borfluorkalium (Kaliumborfluorid) — Wasser

Silicium. Si.

Atomgewicht = 28; vierwertig.

Vorkommmen. Das Silicium findet sich nicht in freiem Zustande; vorzugsweise findet es sich mit Sauerstoff verbunden als Kieselerde und zwar krystallisiert als Quarz, Bergkrystall, Feuerstein etc. und amorph als Opal; auch ist es in Quell- und Mineralwässern gelöst. Mit Basen verbunden stellt die Kieselsäure die Silicate dar, welche einen Hauptbestandteil der Ackererde und vieler Mineralien ausmachen.

Darstellung. Das Silicium findet sich in zwei allotropischen Modifikationen, als amorphes und krystallisiertes Silicium.

a. Amorphes Silicium.

Beim Erhitzen eines Gemenges von Kieselfluorkalium mit Kalium entsteht Fluorkalium und Silicium; ersteres wird durch Auslaugen entfernt.

$$2K^2SiFl^6 + 4K^2 = 12KFl + Si^2$$

Kieselfluorkalium (Kaliumsilicofluorid) — Kalium — Fluorkalium (Kaliumfluorid) — Silicium

Eigenschaften. 1) Das amorphe Silicium stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, das an der Luft erhitzt zu Kieselsäureanhydrid verbrennt.

Si^2	+	$2O^2$	=	$2SiO^2$
Silicium		Sauerstoff		Kieselsäureanhydrid

2) In Fluorwasserstoffsäure löst es sich auf unter Bildung von Fluorsilicium und Freiwerden von Wasserstoff (a); auch in heifser konzentrierter Kalilauge löst es sich als kieselsaures Kalium und Wasserstoff wird frei (b).

a. Si^2	+	$8HFl$	=	$2SiFl^4$	+	$4H^2$
Silicium		Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid)		Fluorsilicium (Siliciumfluorid)		Wasserstoff

b. Si^2	+	$4KOH$	+	$2H^2O$	=	$2K^2SiO^3$	+	$4H^2$
Silicium		Kaliumhydroxyd		Wasser		Kieselsaures Kalium (Kaliumsilicat)		Wasserstoff

b. Krystallisiertes Silicium.

Darstellung. 1) Glüht man ein Gemenge von Kieselfluorkalium mit Aluminium, so erhält man krystallisiertes Silicium mit Aluminium gemengt, welch' letzteres man durch Behandeln mit Salzsäure entfernt, neben Fluorkalium und Fluoraluminium.

$3K^2SiFl^6$	+	$2Al^2$	=	$3Si$	+	$6KFl$	+	$2Al^2Fl^6$
Kieselfluorkalium (Kaliumsilicofluorid)		Aluminium		Silicium		Fluorkalium (Kaliumfluorid)		Fluoraluminium (Aluminiumfluorid)

2) Werden Dämpfe von Chlorsilicium über glühendes Aluminium geleitet, so entsteht krystallisiertes Silicium.

$3SiCl^4$	+	$2Al^2$	=	$3Si$	+	$2Al^2Cl^6$
Chlorsilicium (Siliciumchlorid)		Aluminium		Silicium		Chloraluminium (Aluminiumchlorid)

Eigenschaften. Das krystallisierte Silicium stellt schwarze, metallglänzende Oktaëder dar, die sich, selbst in Sauerstoff erhitzt, nur sehr oberflächlich oxydieren und von keiner Säure angegriffen werden. Ein Gemisch von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure verwandelt es in Fluorsilicium (a); auch in heifser, konzentrierter Kalilauge ist es als kieselsaures Kalium unter Wasserstoffentwicklung löslich (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des amorphen Siliciums Nr. 2 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b.*

Silicium und Sauerstoff.

Kieselsäureanhydrid (Kieselerde, Siliciumdioxyd).

SiO^2.

Molekulargewicht = 60.

Vorkommen. Das Kieselsäureanhydrid findet sich in der Natur krystallisiert als Quarz, Bergkrystall, Rauchtopas, Amethyst etc. Der Quarz ist ein Bestandteil vieler Gesteine, wie des Granits und des Gneises. Amorph findet es sich als Opal. Ein Gemenge von Quarz und Opal ist der Feuerstein und der Chalcedon.

Darstellung. 1) Wird Fluorsiliciumgas in Wasser geleitet, so zersetzt es sich in Kieselfluorwasserstoffsäure und sich ausscheidende gallertartige Kieselsäure (a). Wird letztere getrocknet und stark erhitzt, so bleibt reine Kieselsäure zurück (b).

a.	$3SiFl^4$	+	$4H^2O$	=	$2H^2SiFl^6$	+	$Si(OH)^4$
	Fluorsilicium (Siliciumfluorid)		Wasser		Kieselfluorwasserstoff (Wasserstoffsilicofluorid)		Gallertartige Kieselsäure

b.	$Si(OH)^4$	=	SiO^2	+	$2H^2O$
	Gallertartige Kieselsäure		Kieselsäure-anhydrid		Wasser

2) Wird fein zerriebener Quarz (krystallisierte Kieselsäure) mit kohlensaurem Natrium zusammengeschmolzen, so entweicht Kohlensäureanhydrid und es hinterbleibt kieselsaures Natrium (a). Wird die geschmolzene Masse mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus und Chlornatrium ist in Lösung (b). Verdampft man die Flüssigkeit samt der Kieselsäure zur Trockne und behandelt man den Rückstand mit kochendem Wasser, so löst sich Chlornatrium auf und Kieselsäureanhydrid bleibt zurück.

a.	SiO^2	+	Na^2CO^3	=	Na^2SiO^3	+	CO^2
	Krystallisiertes Kieselsäure-anhydrid		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kieselsaures Natrium (Natriumsilicat)		Kohlensäure-anhydrid

b.	Na^2SiO^3	+	$2HCl$	+	H^2O	=	$Si(OH)^4$	+	$2NaCl$
	Kieselsaures Natrium (Natriumsilicat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Wasser		Gallertartige Kieselsäure		Chlornatrium (Natriumchlorid

Eigenschaften. 1) Das krystallisierte Kieselsäureanhydrid ist in allen Säuren unlöslich mit Ausnahme von Fluorwasserstoffsäure, in welcher es sich als Kieselfluorwasserstoffsäure löst (a). Mit ätzenden Alkalien zusammengeschmolzen liefert es ein in Wasser lösliches kieselsaures Salz (b). Von den Lösungen der ätzenden Alkalien wird es in der Siedehitze nur schwierig angegriffen.

a. SiO^2 + $6HFl$ = H^2SiFl^6 + $2H^2O$

Krystallisiertes Kieselsäureanhydrid; Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid); Kieselfluorwasserstoff (Wasserstoffsilicofluorid); Wasser

b. SiO^2 + $2KOH$ = K^2SiO^3 + H^2O

Krystallisiertes Kieselsäureanhydrid; Kaliumhydroxyd; Kieselsaures Kalium (Kaliumsilicat); Wasser

2) Das amorphe Kieselsäureanhydrid stellt ein weifses, amorphes Pulver dar, das in Säuren unlöslich ist, löslich aber in Fluorwasserstoffsäure zu Kieselfluorwasserstoff (a). Beim Schmelzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien entstehen kieselsaure Salze (b); aber auch beim Kochen mit den Lösungen von Alkalihydroxyden und kohlensauren Alkalien entstehen in Wasser lösliche kieselsaure Salze (c).

a. *Formel siehe oben Nr. 1 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 1 b.*

c. *Formel siehe bei der Darstellung des Kieselsäureanhydrids Nr. 2 a.*

Kieselsäuren.

Man unterscheidet

Orthokieselsäure $Si(OH)^4$

Metakieselsäure $SiO(OH)^2 = H^2SiO^3$ und

Polykieselsäuren.

Orthokieselsäure.

$$Si(OH)^4 = Si'''' \begin{cases} O'' - H' \\ O'' - H' \\ O'' - H' \\ O'' - H' \end{cases}$$

Eigenschaften. 1) Die Orthokieselsäure ist in reinem Zustande nicht bekannt. Wird Fluorsilicium durch Wasser zerlegt, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure von obiger Zusammensetzung aus (a), die aber beim Trocknen durch Austritt von Wasser und Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle Kieselsäure in Verbindungen übergeht, welche Polykieselsäuren genannt werden. (Siehe Polykieselsäuren.)

Werden Lösungen von kieselsauren Alkalien mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ebenfalls gallertartige Kieselsäure ab (b), während ein Teil derselben gelöst bleibt. Ist die Lösung der kieselsauren Alkalien sehr verdünnt, so bleibt alle Kieselsäure gelöst; doch läfst sich selbe nicht durch Abdampfen gewinnen, sondern kann nur durch Dialyse von den Chlormetallen und Salzsäure getrennt und in Lösung rein

erhalten werden. Bei Luftabschlufs läfst sich diese Lösung bis auf einen gewissen Kieselsäuregehalt verdunsten. Wird die Verdunstung weiter fortgesetzt, so scheidet sich Metakieselsäure gallertartig aus (c).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Kieselsäureanhydrid Nr. 1 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b.*

c. $$\underset{\text{Orthokieselsäure}}{Si(OH)^4} = \underset{\text{Metakieselsäure}}{H^2SiO^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) Die Orthokieselsäure bildet mit Basen orthokieselsaure Salze, Orthosilicate, in welchen die 4 Wasserstoffatome der Säure durch Metall vertreten sind, z. B. Mg''^2SiO^4, orthokieselsaures Magnesium (Magnesiumorthosilicat).

3) Geglüht wird die Orthokieselsäure unter Wasserverlust zu Kieselsäureanhydrid.

Formel siehe bei Darstellung von Kieselsäureanhydrid Nr. 1 b.

Metakieselsäure.

$$H^2SiO^3 = O''=Si''''\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \end{cases} = SiO(OH)^2$$

Bildung. Die Metakieselsäure entsteht, wenn Lösungen der Orthokieselsäure an der Luft verdunstet werden oder wenn gallertartige Kieselsäure getrocknet wird oder wenn die durch Dialyse bereitete Lösung der Orthokieselsäure länger gekocht oder derselben ein Salz zugesetzt oder Kohlensäureanhydrid eingeleitet wird.

Formel siehe bei Orthokieselsäure Nr. 1 c.

Eigenschaften. 1) Die Metakieselsäure geht beim Erwärmen unter Wasserabgabe und Aneinanderlagerung von mehreren Molekülen Kieselsäure in Polykieselsäuren über.

$$\begin{aligned} 2H^2SiO^3 - H^2O &= H^2Si^2O^5 \\ 3H^2SiO^3 - H^2O &= H^4Si^3O^8 \\ 3H^2SiO^3 - 2H^2O &= H^2Si^3O^7 \\ 4H^2SiO^3 - 2H^2O &= H^4Si^4O^{10} \text{ etc.} \end{aligned}$$

Metakieselsäure — Wasser — Polykieselsäuren

2) Beim Glühen geht die Metakieselsäure in Kieselsäureanhydrid über.

$$\underset{\text{Metakieselsäure}}{H^2SiO^3} = \underset{\text{Kieselsäure-anhydrid}}{SiO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

3) In den metakieselsauren Salzen, Metasilicaten, sind die 2 Atome Wasserstoff der Säure durch Metall vertreten; sie besitzen die allgemeine Formel M^2SiO^3. Viele natürlich vorkommende Silicate besitzen diese Zusammensetzung.

Polykieselsäuren.

Sehr viele natürlich vorkommenden Silicate sind Salze von Polykieselsäuren. Im freien Zustande sind die Polykieselsäuren nur teilweise bekannt. Je nach der Anzahl der in dem Silicate enthaltenen Atome Silicium unterscheidet man Di-, Tri-, Tetra-, Penta- etc. Silicate.

Solche Polykieselsäuren sind:

$$\left.\begin{array}{l} 2Si(OH)^4 - H^2O = H^6Si^2O^7 \\ 2Si(OH)^4 - 2H^2O = H^4Si^2O^6 \\ 2Si(OH)^4 - 3H^2O = H^2Si^2O^5 \end{array}\right\} \text{Dikieselsäuren}$$

$$\left.\begin{array}{l} 3Si(OH)^4 - 2H^2O = H^8Si^3O^{10} \\ 3Si(OH)^4 - 4H^2O = H^4Si^3O^8 \\ 3Si(OH)^4 - 5H^2O = H^2Si^3O^7 \end{array}\right\} \text{Trikieselsäuren}$$

etc. In den Salzen der Polykieselsäuren, den Polysilicaten, sind die Wasserstoffatome durch Metalle vertreten.

Aufschliefsen (Zerlegung) der Silicate.

1) Die kieselsauren Alkalien sind in Wasser löslich; aus ihren Lösungen scheiden Säuren den gröfsten Teil der Kieselsäure gallertartig aus, ein anderer Teil bleibt gelöst.

Formel siehe bei Darstellung von Kieselsäureanhydrid Nr. 2 b.

2) Von den in Wasser unlöslichen Silicaten werden die einen, namentlich die wasserhaltigen, die sogenannten Zeolithe, durch Digestion mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt, indem gallertartige Kieselsäure ausgeschieden und Chlormetalle oder schwefelsaure Salze gebildet werden (a). Andere Silicate werden durch Säuren nicht angegriffen und müssen durch Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Kalium und Natrium in kieselsaure Alkalien und Metalloxyde verwandelt werden (b). Wird die geschmolzene Masse mit Salzsäure behandelt, so löst sich das Metalloxyd als Chlormetall auf und die kieselsauren Alkalien werden zerlegt, indem gallertartige Kieselsäure ausgeschieden und Chloralkalien gelöst werden (c).

a. $MgSiO^3 + 2HCl + H^2O = MgCl^2 + Si(OH)^4$

Kieselsaures Magnesium (Magnesiumsilicat) + Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) + Wasser = Magnesiumchlorid + Kieselsäure

b. $2M''SiO^3 + K^2CO^3 + Na^2CO^3 =$

Silicat + Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) + Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) =

$K^2SiO^3 + Na^2SiO^3 + 2M''O + 2CO^2$

Kieselsaures Kalium (Kaliumsilicat) + Kieselsaures Natrium (Natriumsilicat) + Metalloxyd + Kohlensäureanhydrid

c. K^2SiO^3	+	Na^2SiO^3	+	$2M''O$	+	$8HCl$	=
Kieselsaures Kalium (Kaliumsilicat)		Kieselsaures Natrium (Natriumsilicat)		Metalloxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	
$2M''Cl^2$	+	$2KCl$	+	$2NaCl$	+	$2Si(OH)^4$	
Chlormetall		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Kieselsäure	

3) Uebergiefst man das fein gepulverte Silicat mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale und erhitzt, so entweicht Fluorsilicium und Fluorwasserstoffgas und ein schwefelsaures Salz bleibt zurück. Es bildet sich nämlich zuerst ein Salz der Kieselfluorwasserstoffsäure (a), das durch Schwefelsäure zerlegt wird in schwefelsaures Salz, Fluorsilicium und Fluorwasserstoff (b).

a. $M''SiO^3$	+	$6HFl$	=	$M''SiFl^6$	+	$3H^2O$
Silicat		Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid)		Kieselfluormetall		Wasser

b. $M''SiFl^6$	+	H^2SO^4	=	$M''SO^4$	+	$SiFl^4$	+	$2HFl$
Kieselfluormetall		Schwefelsäure		Schwefelsaures Metall		Fluorsilicium (Siliciumfluorid)		Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid)

4) Wird das fein gepulverte Silicat mit Fluorammonium gemengt geglüht, so bildet sich Fluormetall und Fluorsilicium, Ammoniak und Wasser entweichen (a). Wird der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Fluorwasserstoffgas und ein schwefelsaures Salz bleibt zurück (b).

a. $M''SiO^3$	+	$6(NH^4)Fl$	=	$M''Fl^2$	+	$SiFl^4$	+	$6NH^3$	+	$3H^2O$
Silicat		Fluorammonium (Ammoniumfluorid)		Fluormetall		Fluorsilicium (Siliciumfluorid)		Ammoniak		Wasser

b. $M''Fl^2$	+	H^2SO^4	=	$M''SO^4$	+	$2HFl$
Fluormetall		Schwefelsäure		Schwefelsaures Salz		Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid)

Silicium und Wasserstoff.

Siliciumwasserstoff.

SiH^4.

Darstellung. Wird Chlormagnesium, Kieselfluornatrium, Kochsalz und Natrium geschmolzen, so erhält man Silicium-Magnesium, Chlornatrium und Fluornatrium (a). Wird der Rückstand bei Abschlufs von Luft mit Salzsäure behandelt, so wird das Silicium-Magnesium zerlegt in Siliciumwasserstoff und Chlormagnesium (b), nebenbei entwickelt sich auch Wasserstoffgas.

a.

$2\,MgCl^2$	+	Na^2SiFl^6	+	$4\,Na^2$	=
Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		Kieselfluornatrium (Natriumsilicofluorid)		Natrium	

$SiMg^2$	+	$4\,NaCl$	+	$6\,NaFl$
Silicium-Magnesium		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Fluornatrium (Natriumfluorid)

b.

$SiMg^2$	+	$4\,HCl$	=	SiH^4	+	$2\,MgCl^2$
Silicium-Magnesium		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Silicium-wasserstoff		Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)

Eigenschaften. 1) Der Siliciumwasserstoff stellt ein farbloses Gas dar, das in reinem Zustande sich an der Luft nicht entzündet; ist dasselbe aber mit Wasserstoffgas gemengt, so verbrennt es an der Luft zu Kieselsäureanhydrid und Wasser.

SiH^4	+	$2\,O^2$	=	SiO^2	+	$2\,H^2O$
Silicium-wasserstoff		Sauerstoff		Kieselsäure-anhydrid		Wasser

2) In Chlorgas entzündet sich das Siliciumwasserstoffgas und verbrennt zu Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff.

SiH^4	+	$4\,Cl^2$	=	$SiCl^4$	+	$4\,HCl$
Silicium-wasserstoff		Chlor		Siliciumchlorid (Silicium-tetrachlorid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

3) Durch Kalilauge wird es zersetzt in metakieselsaures Kalium und Wasserstoffgas.

$2\,KOH$	+	H^2O	+	SiH^4	=	K^2SiO^3	+	$4\,H^2$
Kalium-hydroxyd		Wasser		Silicium-wasserstoff		Metakieselsaures Kalium (Kaliummetasilicat)		Wasserstoff

Verbindungen des Siliciums mit Chlor.

Siliciumchlorid	$SiCl^4$
Siliciumhydrürchlorid	$SiHCl^3$.

Siliciumchlorid (Siliciumtetrachlorid).

$SiCl^4$.

Molekulargewicht = 170.

Darstellung. Leitet man über ein inniges Gemenge von Kieselsäureanhydrid und Kohle in der Glühhitze einen Strom trocknes Chlorgas, so entsteht Siliciumchlorid und Kohlenoxyd.

SiO^2	+	C^2	+	$2\,Cl^2$	=	$SiCl^4$	+	$2\,CO$
Kieselsäure-anhydrid		Kohlenstoff		Chlor		Siliciumchlorid (Siliciumtetrachlorid)		Kohlenoxyd

Eigenschaften. Das Siliciumchlorid stellt eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit dar, welche an der Luft raucht und durch Wasser in sich ausscheidende gallertartige Kieselsäure und Chlorwasserstoff zerlegt wird.

$$SiCl^4 + 4H^2O = Si(OH)^4 + 4HCl$$

Siliciumchlorid (Silicium-tetrachlorid)	Wasser	Gallertartige Kieselsäure	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Siliciumhydrürchlorid (Silicochloroform).

$SiHCl^3$.

Darstellung. Leitet man einen Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases über nicht ganz bis zum Glühen erhitztes Silicium, so wird Siliciumhydrürchlorid gebildet.

$$Si + 3HCl = SiHCl^3 + H^2$$

Silicium	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Silicium-hydrürchlorid (Silicochloroform)	Wasserstoff

Eigenschaften. Das Siliciumhydrürchlorid ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Leitet man ihre Dämpfe in stark abgekühltes Wasser, so scheidet sich Siliciumhydrüroxyd (Leukon) aus und Chlorwasserstoff ist gelöst.

$$2SiHCl^3 + 3H^2O = OSi(OH)^2 + 6HCl$$

Silicium-hydrürchlorid (Silicochloroform)	Wasser	Silicium-hydrüroxyd (Leukon)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Silicium und Fluor.

Siliciumfluorid (Kieselfluorid, Siliciumtetrafluorid).

$SiFl^4$.

Molekulargewicht = 104.

Darstellung. Erhitzt man ein Gemenge von Flufsspath (Fluorcalcium) und Sand (Kieselsäureanhydrid) mit Schwefelsäure, so bildet letztere mit dem Fluorcalcium Fluorwasserstoff und schwefelsaures Calcium (a); Fluorwasserstoff setzt sich mit der Kieselsäure um in Fluorsilicium und Wasser (b).

$$\text{a. } CaFl^2 + H^2SO^4 = 2HFl + CaSO^4$$

Fluorcalcium (Calciumfluorid)	Schwefelsäure	Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid)	Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)

$$4HFl + SiO^2 = SiFl^4 + 2H^2O$$

b. 4 HFl Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid) + SiO^2 Kieselsäureanhydrid = $SiFl^4$ Siliciumfluorid (Siliciumtetrafluorid) + $2H^2O$ Wasser

Eigenschaften. Das Fluorsilicium ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das in Wasser geleitet sich zersetzt, indem gallertartige Kieselsäure sich ausscheidet und

Kieselfluorwasserstoffsäure
(Silicofluorwasserstoff, Wasserstoffsilicofluorid)

gelöst bleibt.

$$3SiFl^4 + 4H^2O = Si(OH)^4 + 2H^2SiFl^6$$

$3SiFl^4$ Siliciumfluorid (Siliciumtetrafluorid) + $4H^2O$ Wasser = $Si(OH)^4$ Gallertartige Kieselsäure + $2H^2SiFl^6$ Kieselfluorwasserstoff (Wasserstoffsilicofluorid)

Eigenschaften. 1) Die Kieselfluorwasserstoffsäure stellt eine farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, die beim Erhitzen mit gallertartiger Kieselsäure sich in Fluorsilicium und Wasser umsetzt.

$$Si(OH)^4 + 2H^2SiFl^6 = 3SiFl^4 + 4H^2O$$

$Si(OH)^4$ Gallertartige Kieselsäure + $2H^2SiFl^6$ Kieselfluorwasserstoff (Wasserstoffsilicofluorid) = $3SiFl^4$ Siliciumfluorid (Siliciumtetrafluorid) + $4H^2O$ Wasser

2) Sie ist eine zweibasische Säure und bildet mit Basen Kieselfluormetalle, Silicofluoride genannt, von denen die der Alkalimetalle und des Baryums sehr schwer löslich sind. Wird daher ein lösliches Alkali- oder Baryumsalz mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, so erhält man einen Niederschlag von Kieselfluormetall.

$$H^2SiFl^6 + BaCl^2 = BaSiFl^6 + 2HCl$$

H^2SiFl^6 Kieselfluorwasserstoff (Wasserstoffsilicofluorid) + $BaCl^2$ Chlorbaryum (Baryumchlorid) = $BaSiFl^6$ Kieselfluorbaryum (Baryumsilicofluorid) + $2HCl$ Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

3) Wird ein Kieselfluormetall erhitzt, so zerfällt es in Fluormetall und Fluorsilicium.

$$K^2SiFl^6 = 2KFl + SiFl^4$$

K^2SiFl^6 Kieselfluorkalium (Kaliumsilicofluorid) = $2KFl$ Fluorkalium (Kaliumfluorid) + $SiFl^4$ Siliciumfluorid (Siliciumtetrafluorid)

Kohlenstoff. C.

Atomgewicht = 12. Molekulargewicht = 24. Vierwertig.

Vorkommen. Der Kohlenstoff findet sich im freien Zustande als Diamat, Graphit und amorphe Kohle. Letztere ist entweder vegetabilische Kohle, wie Holzkohle, Rufs, oder fossile Kohle, wie Anth-

racit, Steinkohle, Braunkohle, Torf, oder animalische Kohle, wie Tier- und Fleischkohle. An Sauerstoff gebunden findet sich der Kohlenstoff als Kohlensäureanhydrid in der atmosphärischen Luft, und an Metalle und Sauerstoff gebunden in den kohlensauren Salzen. Auch ist der Kohlenstoff ein Bestandteil aller organischen Stoffe.

Eigenschaften. 1) Der Kohlenstoff ist ein schwarzer, unschmelzbarer, nicht flüchtiger Körper, der in allen Flüssigkeiten unlöslich ist, mit Ausnahme von geschmolzenem Eisen. Während die Tierkohle vorzüglich die Fähigkeit besitzt, Riech- und Fäulnisstoffe zu zerstören, Farbstoffe, Alkaloide und Metalloxyde aus Lösungen niederzuschlagen, kommt der Holzkohle besonders die Eigenschaft zu, Gase und Dämpfe zu absorbieren. An der Luft erhitzt verbrennt die amorphe Kohle zu Kohlensäureanhydrid, viel schwieriger Graphit und Diamant (a). Bei ungenügendem Luftzutritt wird dabei Kohlenoxyd gebildet (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Kohlenstoff}}{C^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2CO}$$

2) Der Kohlenstoff ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel in der Glühhitze, er reduziert viele Metalloxyde zu Metall, Schwefelsäure zu Schwefligsäureanhydrid, Phosphorsäure zu Phosphor etc.

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C^3} = \underset{\text{Eisen}}{Fe^2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO}$$

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} = \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{2SO^2} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

$$\underset{\text{Phosphorsäure}}{4H^3PO^4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{5C} = \underset{\text{Phosphor}}{P^4} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{5CO^2}$$

3) Alle Kohlenstoffverbindungen entwickeln beim Glühen mit Kupferoxyd Kohlensäureanhydrid (a), welche Eigenschaft man bei der Elementaranalyse zur Bestimmung des Kohlenstoffs einer organischen Substanz benützt. Schwer verbrennliche Kohlenstoffverbindungen, sowie Alkali- und Erdalkalisalze organischer Säuren, welch' letztere Salze durch die freiwerdende Kohlensäure sich in kohlensaure Salze verwandeln würden, werden mit chromsaurem Blei verbrannt. Letzteres wird dadurch zu Chromoxyd, basisch chromsaurem Blei und Sauerstoff reduziert, und letzterer oxydiert den Kohlenstoff zu Kohlensäureanhydrid (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Kupferoxyd}}{2CuO} = \underset{\text{Kupfer}}{Cu^2} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2}$$

b. $$C^3 + 8PbCrO^4 = 2Cr^2O^3 + 4Pb^2CrO^4O + 3CO^2$$

Kohlenstoff — Chromsaures Blei (Bleichromat) — Chromoxyd — Basisch chromsaures Blei (Basisches Bleichromat) — Kohlensäureanhydrid

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Kohlenoxyd	CO
Kohlensäureanhydrid	CO^2.

Kohlenoxyd.

$$CO = C^{IV} - O''.$$

(unter dem Strich zwischen C^{IV} und O'': ||)

Molekulargewicht = 28.

Darstellung. 1) Leitet man Kohlensäureanhydrid über glühende Kohlen, so bildet sich Kohlenoxyd.

$$CO^2 + C = 2CO$$

Kohlensäureanhydrid — Kohlenstoff — Kohlenoxyd

2) Wird kohlensaures Calcium mit Kohle geglüht, so bildet sich Calciumoxyd und Kohlenoxyd.

$$CaCO^3 + C = 2CO + CaO$$

Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Kohlenstoff — Kohlenoxyd — Calciumoxyd

3) Beim Erhitzen von Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure entweicht Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid (a); leitet man das Gasgemenge durch verdünnte Natronlauge, so wird das Kohlensäureanhydrid gebunden und Kohlenoxyd rein erhalten (b).

a. $$H^2C^2O^4 = CO^2 + CO + H^2O$$

Oxalsäure — Kohlensäureanhydrid — Kohlenoxyd — Wasser

b. $$CO^2 + CO + 2NaOH =$$

Kohlensäureanhydrid — Kohlenoxyd — Natriumhydroxyd

$$Na^2CO^3 + H^2O + CO$$

Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Wasser — Kohlenoxyd

4) Erhitzt man 1 Teil Ferrocyankalium mit 9 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, so wird zuerst Cyanwasserstoffsäure gebildet (a), die aber durch überschüssige Schwefelsäure zerlegt wird unter Bildung von schwefelsaurem Ammonium und Kohlenoxyd (b).

a. $$2K^4Fe(CN)^6 + 6H^2SO^4 =$$

Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) — Schwefelsäure

$$6KHSO^4 + K^2Fe[Fe(CN)^6] + 6H(CN)$$

Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Kaliumferroeisencyanür — Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

b. $2H(CN) + H^2SO^4 + 2H^2O = (NH^4)^2SO^4 + 2CO$

Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) — Schwefelsäure — Wasser — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Kohlenoxyd

5) Wird Ameisensäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich Kohlenoxyd und Wasser.

$$H^2CO^2 = CO + H^2O$$

Ameisensäure — Kohlenoxyd — Wasser

Eigenschaften. 1) Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses, sehr giftiges, von Wasser wenig absorbierbares Gas, das angezündet mit bläulicher Flamme zu Kohlensäureanhydrid verbrennt.

$$2CO + O^2 = 2CO^2$$

Kohlenoxyd — Sauerstoff — Kohlensäureanhydrid

2) Viele Metalloxyde werden durch Kohlenoxyd zu Metall reduziert unter Bildung von Kohlensäureanhydrid.

$$ZnO + CO = Zn + CO^2$$

Zinkoxyd — Kohlenoxyd — Zink — Kohlensäureanhydrid

3) Erhitzt man Kohlenoxyd bei Luftabschluſs mit Kaliumhydroxyd, so bildet sich ameisensaures Kalium.

$$CO + KOH = KCHO^2$$

Kohlenoxyd — Kaliumhydroxyd — Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat)

4) Werden gleiche Volumina Kohlenoxyd und Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich Kohlenoxychlorid, auch Carbonylchlorid oder Phosgengas genannt (a). Mit Wasser zusammengebracht zerlegt sich dieses in Chlorwasserstoff und Kohlensäureanhydrid (b).

a. $CO + Cl^2 = COCl^2$

Kohlenoxyd — Chlor — Kohlenoxychlorid (Carbonylchlorid)

b. $COCl^2 + H^2O = CO^2 + 2HCl$

Kohlenoxychlorid (Carbonylchlorid) — Wasser — Kohlensäureanhydrid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd).

$$CO^2 = C^{IV}\begin{cases} O'' \\ O'' \end{cases}$$

Molekulargewicht = 44.

Vorkommen. Das Kohlensäureanhydrid ist in der atmo-

sphärischen Luft enthalten, in Wasser gelöst, namentlich in manchen Mineralwässern, welche Säuerlinge oder Sauerbrunnen heifsen, und entströmt in manchen Gegenden dem Erdboden. An Basen gebunden ist es in Gestalt von kohlensauren Salzen, Carbonaten, namentlich als kohlensaures Calcium, ungemein verbreitet.

Bildung und Darstellung. 1) Beim Verbrennen von Kohlenstoff und von organischen Stoffen an der Luft oder im Sauerstoffgase bildet sich Kohlensäureanhydrid.

C	+	O^2	=	CO^2
Kohlenstoff		Sauerstoff		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

2) Beim Glühen von kohlensauren Verbindungen, z. B. des kohlensauren Calciums, entweicht Kohlensäureanhydrid und Calciumoxyd bleibt zurück.

$CaCO^3$	=	CaO	+	CO^2
Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Calciumoxyd		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

3) Wird ein kohlensaures Salz mit einer verdünnten Säure versetzt, so entweicht Kohlensäureanhydrid und es entsteht ein entsprechendes Salz der Säure.

$CaCO^3$	+	H^2SO^4	=	$CaSO^4$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

Eigenschaften. 1) Das Kohlensäureanhydrid ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack. Lakmuspapier wird durch dasselbe vorübergehend weinrot gefärbt. Es ist nicht entzündbar und unterhält die Verbrennung anderer Körper nicht. Durch starken Druck und Abkühlung wird es zu einer farblosen, dünnflüssigen Flüssigkeit verdichtet, die beim Verdunsten eine so starke Kälte erzeugt, dafs ein Teil derselben zu einer festen, schneeähnlichen Masse erstarrt.

2) Wird Kohlensäureanhydrid über glühende Kohlen geleitet, so wird es zu Kohlenoxyd reduziert.

Formel siehe bei Darstellung von Kohlenoxyd Nr. 1.

3) Wird dasselbe über erhitztes Kalium oder Natrium geleitet, so entsteht kohlensaures Kalium oder Natrium und Kohlenstoff wird abgeschieden.

$3CO^2$	+	$2Na^2$	=	$2Na^2CO^3$	+	C
Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Natrium		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlenstoff

4) Die Lösungen der Alkalihydroxyde absorbieren das Kohlensäureanhydrid vollständig unter Bildung von kohlensauren Salzen.

$$2KOH + CO^2 = K^2CO^3 + H^2O$$

Kaliumhydroxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Wasser

5) Leitet man Kohlensäureanhydrid in Kalkwasser (Lösung von Calciumhydroxyd), so entsteht ein weifser Niederschlag von kohlensaurem Calcium (a). Dieses löst sich im Ueberschufse von Kohlensäureanhydrid wieder auf, indem saures kohlensaures Calcium sich bildet (b). Wird diese Lösung gekocht, so entweicht Kohlensäureanhydrid, und kohlensaures Calcium scheidet sich wieder aus (c). Ebenso verhält sich eine Lösung von Baryumhydroxyd (Barytwasser).

a. $$Ca(OH)^2 + CO^2 = CaCO^3 + H^2O$$

Calciumhydroxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Wasser

b. $$CaCO^3 + CO^2 + H^2O = CaH^2(CO^3)^2$$

Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Saures kohlensaures Calcium (Calciumhydrocarbonat)

c. $$CaH^2(CO^3)^2 = CO^2 + CaCO^3 + H^2O$$

Saures kohlensaures Calcium (Calciumhydrocarbonat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Wasser

6) Leitet man trockenes Kohlensäureanhydrid und trockenes Ammoniakgas in absoluten Alkohol, so scheidet sich carbaminsaures Ammonium aus (a). Die einbasische Carbaminsäure existiert in freiem Zustande nicht; sie kann betrachtet werden als Kohlensäure $CO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ in welcher eine Hydroxylgruppe durch Amid NH^2 versetzt ist = $CO\left\{\begin{matrix}OH\\NH^2\end{matrix}\right.$.

Das carbaminsaure Ammonium ist neben saurem kohlensauren Ammonium im käuflichen kohlensauren Ammonium enthalten. In Wasser gelöst wird es in neutrales kohlensaures Ammonium verwandelt (b).

a. $$CO^2 + 2NH^3 = CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\NH^2\end{matrix}\right.$$

Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Ammoniak — Carbaminsaures Ammonium

b. $$CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\NH^2\end{matrix}\right. + H^2O = CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\ONH^4\end{matrix}\right.$$

Carbaminsaures Ammonium — Wasser — Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)

Kohlensäurebestimmung der Luft und des Wassers.

1) Um den Kohlensäuregehalt der Luft zu bestimmen, bedient man sich einer Oxalsäurelösung, welche in 1 Liter 2,8636 gr krystal-

lisierte Oxalsäure enthält, ferner eine Baryumhydroxydlösung, von der 1 ccm durch 1 ccm der Oxalsäurelösung genau neutralisiert werde (a). Jedes ccm entspricht sodann 0,001 gr Kohlensäureanhydrid.

Bringt man eine bestimmte Menge dieser Baryumhydroxydlösung in eine mit Luft gefüllte Flasche von bestimmtem Rauminhalt, so wird die Kohlensäure der Luft einen Teil des Baryumhydroxyds als kohlensaures Baryum fällen (b). Bringt man nun einige Tropfen Curcumalösung hinzu und so viel Oxalsäurelösung, dafs beim Umschütteln die Flüssigkeit nicht mehr braun erscheint, so hat man nur nötig die verbrauchte Menge Oxalsäurelösung von der angewendeten Menge Baryumhydroxydlösung in Abzug zu bringen, und diese Zahl mit 0,001 zu multiplizieren, um die Menge des Kohlensäureanhydrids, welche in der Luft enthalten, zu bestimmen.

Das Volumen der Luft ist noch auf den Normalbarometerstand und die Normaltemperatur zu bringen.

a.	$Ba(OH)^2$	$+$	$(H^2C^2O^4 + 2H^2O)$	$=$	BaC^2O^4	$+$	$4H^2O$
	Baryumhydroxyd (171)		Oxalsäure (126)		Oxalsaures Baryum (Baryumoxalat)		Wasser
b.	$Ba(OH)^2$	$+$	CO^2	$=$	$BaCO^3$	$+$	H^2O
	Baryumhydroxyd (171)		Kohlensäureanhydrid (44)		Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)		Wasser

Da 44 gr Kohlensäureanhydrid 126 gr Oxalsäure entsprechen, so entspricht 1 gr Kohlensäureanhydrid $\frac{126}{44} = 2{,}8636$ gr Oxalsäure. Wird diese Menge Oxalsäure zu 1 Liter gelöst, so entspricht jedes ccm dieser Lösung 0,001 gr Kohlensäureanhydrid.

2) Im Wasser ist die Kohlensäure teils frei, teils halb gebunden, teils an Basen gebunden enthalten. Halb gebunden ist die Kohlensäure, mit deren Hilfe das kohlensaure Calcium und Magnesium als saure kohlensaure Salze gelöst sind.

Um die freie und halbgebundene Kohlensäure im Wasser zu bestimmen, bedient man sich der $^1/_{10}$ Normaloxalsäurelösung und einer Baryumhydroxydlösung, die auf die Oxalsäurelösung gestellt ist, so dafs gleiche Volumina beider einander neutralisieren.

Die $^1/_{10}$ Normaloxalsäurelösung enthält im Liter 6,3 gr krystallisierte Oxalsäure. Da 126 gr Oxalsäure 44 gr Kohlensäureanhydrid entsprechen (siehe oben Nr. 1), so entsprechen 6,3 gr Oxalsäure 2,2 gr Kohlensäureanhydrid. Jedes ccm der Oxalsäurelösung entspricht daher 0,0022 gr Kohlensäureanhydrid.

Da das Wasser meist schwefelsaure Salze und kohlensaure Alkalien enthält, welche durch Baryumhydroxyd ebenfalls gefällt würden, so müssen diese zuerst durch Chlorbaryum gefällt werden

(a und b). Enthält das Wasser auch Magnesiumsalze, so würde Baryumhydroxyd Magnesiumhydroxyd fällen (c). Um dieses zu verhindern versetzt man mit Chlorammoniumlösung.

Die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure wird daher folgendermafsen ausgeführt: Eine bestimmte Quantität Wasser wird mit Chlorbaryum- und Chlorammoniumlösung, sowie mit einer bestimmten Menge der titrierten Baryumhydroxydlösung versetzt und 12 Stunden in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen. Die freie und halbgebundene Kohlensäure wird als kohlensaures Baryum niedergeschlagen und das kohlensaure Calcium scheidet sich aus (d und e). Es wird hierauf so viel $^1/_{10}$ Normaloxalsäurelösung zugefügt, bis Curcumapapier beim Betupfen mit der Flüssigkeit keinen braunen Ring mehr zeigt (f). Zieht man die bis zu diesem Punkte verbrauchte Menge Oxalsäurelösung von der zugesetzten Menge Baryumhydroxydlösung ab und multipliziert den Rest mit 0,0022, so erhält man auf diese Weise die Menge freie und halbgebundene Kohlensäure, welche in der untersuchten Menge Wasser enthalten.

a. $CaSO^4 + BaCl^2 = CaCl^2 + BaSO^4$

Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat) + Chlorbaryum (Baryumchlorid) = Chlorcalcium (Calciumchlorid) + Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)

b. $Na^2CO^3 + BaCl^2 = 2NaCl + BaCO^3$

Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) + Chlorbaryum (Baryumchlorid) = Chlornatrium (Natriumchlorid) + Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)

c. $MgCl^2 + Ba(OH)^2 = Mg(OH)^2 + BaCl^2$

Chlormagnesium (Magnesiumchlorid) + Baryumhydroxyd = Magnesiumhydroxyd + Chlorbaryum (Baryumchlorid)

d. *Formel siehe oben bei Nr. 1 b.*

e. $CaH^2(CO^3)^2 + Ba(OH)^2 =$

Saures kohlensaures Calcium (Calciumhydrocarbonat) + Baryumhydroxyd =

$BaCO^3 + CaCO^3 + 2H^2O$

Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) + Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) + Wasser

f. *Formel siehe oben bei Nr. 1 a.*

Um die an Basen **gebundene** Kohlensäure im Wasser zu bestimmen, ermittle man zuerst, wie oben angegeben, die Menge freier und halbgebundener Kohlensäure im Wasser. Den dabei erhaltenen Niederschlag, bestehend aus kohlensaurem Baryum und kohlensaurem Calcium, sammle man auf einem Filter, wasche ihn gut aus und löse ihn in Salzsäure. Es bildet sich Chlorbaryum und Chlorcalcium und Kohlensäureanhydrid entweicht (a). Die Lösung verdampfe man zur

Verjagung überschüssiger Salzsäure zur Trockne, löse den Rückstand in Wasser, setze einige Tropfen chromsaurer Kaliumlösung zu und hierauf so lange $^{1}/_{10}$ Normal Salpetersaure Silberlösung wobei Chlorsilber gefällt wird (b), bis ein bleibend roter Niederschlag von chromsaurem Silber entsteht (c). Jedes ccm der Silberlösung entspricht 0,0022 gr Kohlensäureanhydrid und man hat daher nur nötig, die verbrauchten ccm Silberlösung mit 0,0022 zu multiplizieren, um die Gesamtmenge Kohlensäure, welche in der untersuchten Menge Wasser enthalten, zu erfahren. Zieht man die Menge freier und halbgebundener Kohlensäure von der Gesamtmenge Kohlensäure ab, so erhält man die Menge Kohlensäure, welche an Basen zu neutralen kohlensauren Salzen gebunden war.

a.	$BaCO^{3}$	+	$CaCO^{3}$	+	$4HCl$	=
	Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	

$BaCl^{2}$	+	$CaCl^{2}$	+	$2CO^{2}$	+	$2H^{2}O$
Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

b.	$BaCl^{2}$	+	$CaCl^{2}$	+	$4AgNO^{3}$	=
	Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	

$Ba(NO^{3})^{2}$	+	$Ca(NO^{3})^{2}$	+	$4AgCl$
Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)

c.	$2AgNO^{3}$	+	$K^{2}CrO^{4}$	=	$Ag^{2}CrO^{4}$	+	$2KNO^{3}$
	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)		Chromsaures Silber (Silberchromat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

Kohlensäure.

$$\text{Hypotetische Formel } H^{2}CO^{3} = CO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

1) Die Kohlensäure ist in freiem Zustande nicht bekannt, sie ist eine zweibasische Säure und bildet mit Basen die kohlensauren Salze, Carbonate. Man unterscheidet neutrale Salze, in denen beide Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind, und saure Salze, auch Hydrocarbonate genannt, in welchen nur 1 Wasserstoffatom durch Metall vertreten ist.

$$K^{2}CO^{3} = CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. \qquad KHCO^{3} = CO\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.$$

Neutrales kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat)

2) Nur die neutralen kohlensauren Salze der Alkalimetalle, sowie die sauren kohlensauren Salze der alkalischen Erdmetalle, des Magne-

siums, Eisens und des Mangans sind in Wasser löslich. Letztere Lösungen scheiden beim Stehen an der Luft, und schneller beim Erwärmen, neutrale Salze ab unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Kohlensäureanhydrids Nr. 5 c.

3) Die kohlensauren Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle entstehen beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in Lösungen der Hydroxyde der Alkali- und Erdmetalle und zwar zuerst neutrale (a), dann saure Salze (b). Auch beim Glühen der Alkalisalze vieler organischer Säuren entstehen kohlensaure Salze der Alkalimetalle, z. B. beim Glühen von saurem, weinsaurem Kalium (Weinstein) (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Kohlensäureanhydrids Nr. 4.*

b. $K^2CO^3 + CO^2 + H^2O = 2KHCO^3$

K^2CO^3	+	CO^2	+	H^2O	=	$2KHCO^3$
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlensäureanhydrid		Wasser		Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat)

c. $2KHC^4H^4O^6 = K^2CO^3 + 3C + 5H^2O + 4CO$

$2KHC^4H^4O^6$	=	K^2CO^3	+	$3C$	+	$5H^2O$	+	$4CO$
Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlenstoff		Wasser		Kohlenoxyd

4) Die kohlensauren Salze der Metalle, mit Ausnahme der Alkalimetalle, verlieren beim Glühen Kohlensäureanhydrid und Metalloxyd bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Kohlensäureanhydrid Nr. 2.

5) Die unlöslichen kohlensauren Salze entstehen beim Zusammenbringen der Lösungen von Metallsalzen und kohlensauren Salzen der Alkalimetalle.

$CaCl^2$	+	K^2CO^3	=	$CaCO^3$	+	$2KCl$
Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

6) Die kohlensauren Salze werden durch stärkere Säuren zerlegt, indem Kohlensäureanhydrid entweicht und ein entsprechendes Salz der Säure entsteht.

Formel siehe bei Darstellung von Kohlensäureanhydrid Nr. 3.

Quantitative Bestimmung der Kohlensäure.

1) Man zersetzt die kohlensaure Verbindung in einem eigenen Apparate mit Schwefelsäure und ermittelt den Gewichtsverlust, der durch das Austreiben des Kohlensäureanhydrids entsteht.

2) Man leitet das durch eine Säure frei gemachte Kohlensäureanhydrid durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, um es zu trocknen und dann durch einen Kugelapparat, der Kaliumhydroxydlösung enthält. Das Kohlensäureanhydrid wird vom Kaliumhydroxyd

als kohlensaures Kalium zurückgehalten und durch die Gewichtszunahme des Apparates bestimmt.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Kohlensäureanhydrids Nr. 4.

3) Zur maſsanalytischen Bestimmung des Kohlensäureanhydrids bedient man sich 1) einer Normalsalzsäure, welche im Liter 36,5 gr Chlorwasserstoff und 2) einer Normalkalilösung, welche im Liter 56 gr Kaliumhydroxyd gelöst enthält. Gleiche Volumina beider Lösungen neutralisieren sich unter Bildung von Chlorkalium und Wasser (a). Wird eine kohlensaure Verbindung mit überschüssiger Normalsalzsäure erwärmt, so wird Kohlensäureanhydrid ausgetrieben (b). Versetzt man nun mit einigen Tropfen Lakmustinktur und dann mit so viel Normalkalilösung, daſs gerade blaue Färbung eintritt, so zeigt der Minderverbrauch von Normalkalilösung mit 0,022 multipliziert die Menge des Kohlensäureanhydrids in der kohlensauren Verbindung an.

a. HCl	+	KOH	=	KCl	+	H^2O	
Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (36,5)		Kaliumhydroxyd (56)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Wasser	

b. K^2CO^3	+	$2HCl$	=	CO^2	+	$2KCl$	+	H^2O
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5)		Kohlensäureanhydrid (44)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Wasser

36,5 gr Chlorwasserstoff machen somit 22 gr Kohlensäureanhydrid frei. Jedes ccm Normalsalzsäure enthält 0,0365 gr Chlorwasserstoff gelöst und entspricht 0,022 gr Kohlensäureanhydrid.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Es sind eine groſse Anzahl von Kohlenwasserstoffen, sowohl feste, flüssige, wie gasförmige bekannt, die aber Gegenstand der organischen Chemie sind. Von den gasartigen sind hier als Hauptbestandteile der Flamme unserer Heiz- und Leuchtmaterialien zu erwähnen:

Leichtes Kohlenwasserstoffgas CH^4 und
schweres Kohlenwasserstoffgas C^2H^4.

Leichtes Kohlenwasserstoffgas (Sumpfgas, Methylwasserstoff).

CH^4.

Molekulargewicht = 16.

Vorkommen. Das Sumpfgas findet sich im Schlamme stehender Gewässer als Produkt der Fäulnis von Pflanzen; ferner in den Stein-

kohlenbergwerken, wo es, mit Luft gemischt, die sogenannten schlagenden Wetter bildet. Auch entströmt es an manchen Orten dem Erdboden.

Darstellung. 1) Leitet man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer, so bildet sich Schwefelkupfer und leichtes Kohlenwasserstoffgas.

$8Cu$	+	CS^2	+	$2H^2S$	=	$4Cu^2S$	+	CH^4
Kupfer		Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelkupfer (Kupfersulfür)		Leichter Kohlenwasserstoff

2) Wird ein Gemenge von essigsaurem Natrium mit Natriumhydroxyd erhitzt, so entweicht leichtes Kohlenwasserstoffgas und kohlensaures Natrium bleibt zurück.

$NaC^2H^3O^2$	+	$NaOH$	=	CH^4	+	Na^2CO^3
Essigsaures Natrium (Natriumacetat)		Natriumhydroxyd		Leichter Kohlenwasserstoff		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

Eigenschaften. 1) Der leichte Kohlenwasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, das, mit Luft oder Sauerstoff gemengt, ein explosives Gasgemenge liefert. Angezündet verbrennt er zu Kohlensäureanhydrid und Wasser.

CH^4	+	$2O^2$	=	CO^2	+	$2H^2O$
Leichter Kohlenwasserstoff		Sauerstoff		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

2) Mit Chlorgas gemengt explodiert er im Sonnenlichte; im zerstreuten Tageslichte bildet sich Chlorwasserstoff und Methylchlorid.

CH^4	+	Cl^2	=	CH^3Cl	+	HCl
Leichter (Kohlenwasserstoff)		Chlor		Methylchlorid		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Schweres Kohlenwasserstoffgas

(Aethylen, Elayl, ölbildendes Gas).

$$C^2H^4 = \begin{array}{l} C^{IV} \begin{cases} H' \\ H' \end{cases} \\ \| \\ C^{IV} \begin{cases} H' \\ H' \end{cases} \end{array}$$

Molekulargewicht = 28.

Bildung und Darstellung. 1) Das schwere Kohlenwasserstoffgas entsteht neben anderen Verbindungen bei der trockenen Destillation der Fette, Harze, der Steinkohlen, des Holzes und vieler

anderer organischer Substanzen und ist deshalb ein Bestandteil des Leuchtgases.

2) Erhitzt man 1 Teil Alkohol mit 4 bis 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht zuerst Aethylschwefelsäure (a) und diese zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Schwefelsäure und schweres Kohlenwasserstoffgas (b).

a. $\underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$

b. $\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} = \underset{\text{Schwerer Kohlenwasserstoff}}{C^2H^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4}$

Eigenschaften. 1) Der schwere Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm riechendes Gas, das, mit Sauerstoff oder Luft in gewissem Verhältnis gemischt, beim Entzünden heftig explodiert. Angezündet zerfällt das Gas zuerst in leichtes Kohlenwasserstoffgas und Kohlenstoff (a), der ins Weifsglühen gerät und das Leuchten der Flamme bedingt. Erst am Saume der Flamme findet vollständige Verbrennung zu Kohlensäureanhydrid und Wasser statt (b).

a. $\underset{\text{(Schwerer Kohlenwasserstoff}}{C^2H^4} = \underset{\text{Leichter Kohlenwasserstoff}}{CH^4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C}$

b. $\underset{\text{Leichter Kohlenwasserstoff}}{CH^4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O^2} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{2CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$

2) Leitet man schweren Kohlenwasserstoff durch eine stark glühende Röhre, so zerfällt er in Kohlenstoff und Wasserstoff.

$$\underset{\text{Schwerer Kohlenwasserstoff}}{C^2H^4} = \underset{\text{Kohlenstoff}}{C^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H^2}$$

3) Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Gas absorbiert unter Bildung von Aethylschwefelsäure (a). Beim Verdünnen mit Wasser und Erhitzen zerfällt die Aethylschwefelsäure in Aethylalkohol und Schwefelsäure (b).

a. $\underset{\text{Schwerer Kohlenwasserstoff}}{C^2H^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{CH^5.HSO^4}$

b. $\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4}$

4) Ueberläfst man gleiche Volumina schweres Kohlenwasserstoff- und Chlorgas längere Zeit sich selbst, so bildet sich eine ölige Flüssigkeit, Aethyldichlorür, auch Elaylchlorür genannt.

$$\underset{\text{Schwerer Kohlenwasserstoff}}{C^2H^4} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} = \underset{\text{Aethyldichlorür (Elaylchlorür)}}{C^2H^4Cl^2}$$

Kohlenstoff und Schwefel.

Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid).

$$CS^2 = C^{IV} \langle {S'' \atop S''}$$

Molekulargewicht = 76.

Darstellung. Man leitet Schwefeldampf über glühende Kohlen, wobei Schwefelkohlenstoff gebildet wird, der in abgekühlten Vorlagen sich ansammelt. Um das Destillat von aufgelöstem Schwefel, Schwefelwasserstoff und anderen schwefelhaltigen Stoffen zu befreien, wird es rektifiziert, indem man die Dämpfe durch Lösungen von Kaliumhydroxyd, von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kupfersalz leitet. Durch Schütteln mit etwas Quecksilber wird der Schwefelkohlenstoff zuletzt noch von anhängenden schwefelhaltigen Stoffen befreit.

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Schwefel}}{S^2} = \underset{\text{Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid)}}{CS^2}$$

Eigenschaften. 1) Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende, nicht unangenehm, ätherartig riechende Flüssigkeit, die sehr rasch verdampft, giftig wirkt, in Wasser nur wenig, leicht aber in Weingeist, Aether und Chloroform löslich ist. Er ist ein gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk, Schwefel, Phosphor, Jod und Brom. Angezündet verbrennt er zu Schwefligsäure- und Kohlensäureanhydrid.

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid)}}{CS^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O^2} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{CO^2} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)}}{2SO^2}$$

2) Im Sonnenlichte wird er gelb, indem er in Schwefel, der gelöst bleibt, und in rotbraunes, polymeres Kohlenstoffmonosulfid, das sich ausscheidet, zerfällt.

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid)}}{xCS^2} = \underset{\text{Schwefel}}{xS} + \underset{\text{Kohlenstoffmonosulfid}}{(CS)x}$$

3) Mit elektropositiven Schwefelmetallen verbindet sich der Schwefelkohlenstoff zu Sulfosalzen, Sulfocarbonate genannt. Sie besitzen die allgemeine Formel

$$M^2CS^3 = S''{=}C^{IV} \langle {S''-M' \atop S''-M'}$$

Die in Wasser löslichen Sulfocarbonate der Alkalimetalle und der

alkalischen Erdmetalle entstehen durch direktes Zusammenbringen der Lösungen der Schwefelmetalle mit Schwefelkohlenstoff (a), oder durch Zusammenbringen der betreffenden Lösungen der Hydroxyde mit Schwefelkohlenstoff unter gleichzeitiger Bildung von kohlensauren Salzen (b). Die unlöslichen Sulfocarbonate werden durch doppelte Zersetzung von Metallsalzen und den Sulfcarbonaten der Alkalimetalle dargestellt (c).

a. $CS^2 + K^2S = K^2CS^3$

CS^2	K^2S	K^2CS^3
Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid)	Schwefelkalium (Kaliumsulfid)	Sulfocarbonsaures Kalium (Kaliumsulfocarbonat)

b. $6KOH + 3CS^2 = 2K^2CS^3 + K^2CO^3 + 3H^2O$

$6KOH$	$3CS^2$	$2K^2CS^3$	K^2CO^3	$3H^2O$
Kaliumhydroxyd	Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid)	Sulfocarbonsaures Kalium (Kaliumsulfocarbonat)	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)	Wasser

c. $K^2CS^3 + Pb(NO^3)^2 = PbCS^3 + 2KNO^3$

K^2CS^3	$Pb(NO^3)^2$	$PbCS^3$	$2KNO^3$
Sulfocarbonsaures Kalium (Kaliumsulfocarbonat)	Salpetersaures Blei (Bleinitrat)	Sulfocarbonsaures Blei (Bleisulfocarbonat)	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

3) Wird ein lösliches Sulfocarbonat mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so scheidet sich Sulfokohlensäure als eine ölige, braune Flüssigkeit ab.

$$K^2CS^3 + 2HCl = H^2CS^3 + 2KCl$$

K^2CS^3	$2HCl$	H^2CS^3	$2KCl$
Sulfocarbonsaures Kalium (Kaliumsulfocarbonat)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Sulfokohlensäure (Sulfocarbonsäure)	Chlorkalium (Kaliumchlorid)

4) Wird Schwefelkohlenstoff mit einer gesättigten weingeistigen Kaliumhydroxydlösung gelinde erhitzt, so scheidet sich äthyldisulfocarbonsaures (xanthogensaures) Kalium krystallinisch ab (a). Durch verdünnte Schwefelsäure wird dieses Salz in Aethyldisulfocarbonsäure und schwefelsaures Kalium zerlegt (b). Erstere zerlegt sich bei geringer Erwärmung in Aethylalkohol und Schwefelkohlenstoff (c).

a. $CS^2 + KOH + C^2H^5.OH = CS\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\SK\end{matrix}\right. + H^2O$

CS^2	KOH	$C^2H^5.OH$	$CS\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\SK\end{matrix}\right.$	H^2O
Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid)	Kaliumhydroxyd	Aethylalkohol	Aethyldisulfocarbonsaures Kalium (Kaliumxanthogenat)	Wasser

b. $CS\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\SK\end{matrix}\right. + H^2SO^4 = CS\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\SH\end{matrix}\right. + KHSO^4$

$CS\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\SK\end{matrix}\right.$	H^2SO^4	$CS\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\SH\end{matrix}\right.$	$KHSO^4$
Aethyldisulfocarbonsaures Kalium (Kaliumxanthogenat)	Schwefelsäure	Aethyldisulfocarbonsäure (Xanthogensäure)	Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)

c. $CS\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\SH\end{matrix}\right.$ $=$ CS^2 $+$ $C^2H^5.OH$

Aethyldisulfocarbonsäure (Xanthogensäure) — Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid) — Aethylalkohol

Prüfung des Schwefelkohlenstoffs.

1) Beim Schütteln des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser, das mit Lakmustinktur schwach violett-blau gefärbt wurde, werde die Farbe nicht verändert. Eine Farbenänderung würde einen Gehalt an schwefliger Säure oder Schwefelsäure anzeigen.

2) Wird Schwefelkohlenstoff mit etwas Bleiessig (Lösung von basisch essigsaurem Blei) geschüttelt, so darf keine Bräunung von Schwefelblei erfolgen, was Schwefelwasserstoff anzeigen würde.

$$[Pb^2(C^2H^3O^2)^4 + Pb(OH)^2] + 3H^2S =$$

Basisch essigsaures Blei (Basisches Bleiacetat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

$$3PbS + 4C^2H^4O^2 + 2H^2O$$

Schwefelblei (Bleisulfid) — Essigsäure — Wasser

3) Schüttelt man Schwefelkohlenstoff mit einem Tröpfchen Quecksilber, so überzieht sich dieses mit einer schwarzen Haut von Schwefelquecksilber, sobald aufgelöster Schwefel vorhanden.

$$2Hg + S^2 = 2HgS$$

Quecksilber — Schwefel — Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid)

Kohlenoxysulfid (Carbonylsulfid).

$$COS = O'' = C^{IV} = S''.$$

Darstellung. 1) Werden gleiche Moleküle Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid erwärmt, so entweicht Kohlenoxysulfid und Schwefligsäureanhydrid und Schwefel wird frei.

$$2CS^2 + 2SO^3 = 2COS + 2SO^2 + S^2$$

Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid) — Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd) — Kohlenoxysulfid (Carbonylsulfid) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Schwefel

2) Wird Schwefelcyankalium mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt sich Kohlenoxysulfidgas und schwefelsaure Salze des Kaliums und Ammoniums bleiben im Rückstand.

$$2K(SCN) + 2H^2SO^4 + 2H^2O =$$

Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat) — Schwefelsäure — Wasser

$2COS$	+	K^2SO^4	+	$(NH^4)^2SO^4$
Kohlenoxysulfid (Carbonylsulfid)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

Eigenschaften. 1) Es stellt ein farbloses, nach Schwefelwasserstoff riechendes Gas dar, das angezündet mit blauer Flamme zu Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid verbrennt.

$2COS$	+	$3O^2$	=	$2CO^2$	+	$2SO^2$
Kohlenoxysulfid (Carbonylsulfid)		Sauerstoff		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)

2) Mit Wasser zersetzt es sich allmählich zu Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff.

COS	+	H^2O	=	CO^2	+	H^2S
Kohlenoxysulfid (Carbonylsulfid)		Wasser		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor.

Kohlenstoffsuperchlorid	CCl^4
Kohlenstoffsesquichlorid	C^2Cl^6
Kohlenstoffchlorid	C^2Cl^4
Kohlenstoffchlorür	C^2Cl^2.

Kohlenstoffsuperchlorid (Zweifach Chlorkohlenstoff).

CCl^4.

Darstellung. 1) Läfst man leichtes Kohlenwasserstoffgas und Chlor im Sonnenlichte auf einander einwirken, so bildet sich Kohlenstoffsuperchlorid und Chlorwasserstoff.

CH^4	+	$4Cl^2$	=	CCl^4	+	$4HCl$
Leichter Kohlenwasserstoff		Chlor		Kohlenstoff-superchlorid		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2) Leitet man ein Gemenge von Chlorgas und Schwefelkohlenstoffdampf durch eine glühende Porzellanröhre, so entsteht Kohlenstoffsuperchlorid und Chlorschwefel.

CS^2	+	$3Cl^2$	=	CCl^4	+	S^2Cl^2
Schwefel-kohlenstoff (Kohlenstoffsulfid)		Chlor		Kohlenstoff-superchlorid		Schwefelchlorür

Eigenschaften. Das Kohlenstoffsuperchlorid stellt eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die durch weingeistige Aetzkalilösung in Chlorkalium und kohlensaures Kalium übergeführt wird.

CCl^4	+	$6KOH$	=	$4KCl$	+	K^2CO^3	+	$3H^2O$
Kohlenstoff-superchlorid		Kalium-hydroxyd		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Wasser

Kohlenstoffsesquichlorid.

C^2Cl^6.

Darstellung. Bringt man gleiche Volumina Chlorgas und schweres Kohlenwasserstoffgas zusammen, so erhält man eine ölartige Flüssigkeit von Aethylendichlorür (a). Läfst man auf letzteres Chlor im Sonnenlichte oder unter Erwärmen einwirken, so entweicht Chlorwasserstoffgas und es entstehen farblose Krystalle von Kohlenstoffsesquichlorid (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des schweren Kohlenwasserstoffgases Nr. 4.*

b. $C^2H^4Cl^2$	+	$4Cl^2$	=	C^2Cl^6	+	$4HCl$
Aethylendichlorür		Chlor		Kohlenstoff-sesquichlorid		Chlorwasserstoff (Wasserstoff-chlorid)

Kohlenstoffchlorid.

C^2Cl^4.

Darstellung. Leitet man Dämpfe von Kohlenstoffsesquichlorid durch eine glühende Porzellanröhre, so zerfällt es in Kohlenstoffchlorid und Chlor. Ersteres verdichtet sich zu einer farblosen Flüssigkeit.

C^2Cl^6	=	C^2Cl^4	+	Cl^2
Kohlenstoff-sesquichlorid		Kohlenstoff-chlorid		Chlor

Kohlenstoffchlorür.

C^2Cl^2.

Wird Kohlenstoffchloriddampf mehrmals durch glühende Porzellanröhren geleitet, so zerfällt es in Kohlenstoffchlorür und Chlor; ersteres verdichtet sich zu feinen, farblosen Krystallnadeln.

C^2Cl^4	=	C^2Cl^2	+	Cl^2
Kohlenstoff-chlorid		Kohlenstoff-chlorür		Chlor

Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyan.

$$CN = Cy = C^{IV} \equiv N^{III}.$$

Atomgewicht = 26. Molekulargewicht =

$$(CN)^2 = \begin{matrix} C^{IV} \equiv N^{III} \\ | \\ C^{IV} \equiv N^{III} \end{matrix} = \left.\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\right\} = 52.$$

Das Cyan ist ein einwertiges, elektronegatives Radikal.

Bildung und Darstellung. a. Im freien Zustande. Erhitzt man Cyanquecksilber, so zerfällt dieses in Cyangas und Quecksilber.

$$\underset{\text{Cyanquecksilber (Quecksilbercyanid)}}{Hg(CN)^2} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Cyan}}{(CN)^2}$$

b. In Verbindung mit Metallen.

1) Kohlenstoff und Stickstoff vereinigen sich im statu nascendi zu Cyan bei Gegenwart eines Metalles, mit dem das Cyan eine Verbindung einzugehen vermag. So entsteht Cyankalium, wenn man Stickstoffgas oder Luft über ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohle leitet.

$$\underset{\text{Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{2C^2} + \underset{\text{Stickstoff}}{N^2} = \underset{\text{Cyankalium (Kaliumcyanid)}}{2K(CN)} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO}$$

2) Leitet man über ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohle Ammoniakgas, so bildet sich Cyankalium, während Kohlensäureanhydrid, Wasserstoffgas und Wasserdampf entweicht.

$$\underset{\text{Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C^2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} =$$

$$\underset{\text{Cyankalium (Kaliumcyanid)}}{2K(CN)} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{CO^2}$$

3) Werden stickstoffhaltige organische Stoffe, wie Blut, Horn, Klauen etc. mit kohlensaurem Kalium geglüht, so verbindet sich der Kohlenstoff der organischen Substanz mit dem Stickstoff zu Cyan, das sich mit dem Kalium zu Cyankalium vereinigt, während ein anderer Teil Kohlenstoff als Kohlenoxydgas entweicht.

Formel siehe oben bei Nr. 1.

Eigenschaften. 1) Das Cyan stellt ein farbloses, stechend riechendes, giftiges Gas dar, das mit purpurvioletter Flamme verbrennt zu Kohlensäureanhydrid unter Freiwerden von Stickstoff.

$$(CN)^2 + 2O^2 = 2CO^2 + N^2$$

Cyan — Sauerstoff — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Stickstoff

2) Wird Cyangas in Kalilauge geleitet, so bildet sich Cyankalium und cyansaures Kalium (a). Wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, so wird aus dem Cyankalium Cyanwasserstoff und aus dem cyansauren Kalium Cyansäure frei, welch' letztere aber sich sogleich zersetzt in Ammoniak, das sich mit der Salzsäure zu Chlorammonium vereinigt, und Kohlensäureanhydrid (b).

a. $$(CN)^2 + 2KOH = K(CN) + K(CN)O + H^2O$$

Cyan — Kalium-hydroxyd — Cyankalium (Kaliumcyanid) — Cyansaures Kalium (Kaliumcyanat) — Wasser

b. $$K(CN) + K(CN)O + 3HCl + H^2O =$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) — Cyansaures Kalium (Kaliumcyanat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Wasser

$$H(CN) + 2KCl + (NH^4)Cl + CO^2$$

Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

Cyan und Wasserstoff.

Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid, Blausäure).

$$H(CN) = H'-C^{IV}\equiv N'''.$$

Molekulargewicht = 27.

A. Wasserfreie Blausäure.

Darstellung. Wird Cyanquecksilber mit konzentrierter Salzsäure zerlegt, so bildet sich Quecksilberchlorid und Cyanwasserstoff entweicht.

$$Hg(CN)^2 + 2HCl = HgCl^2 + 2H(CN)$$

Cyanquecksilber (Quecksilbercyanid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Quecksilber-chlorid (Mercurichlorid) — Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

Eigenschaften. Die wasserfreie Blausäure stellt eine farblose, sehr flüchtige, sehr giftige Flüssigkeit dar, die sich in Wasser, Weingeist und Aether auflöst und angezündet mit weifser Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser verbrennt unter Freiwerden von Stickstoff.

$$4H(CN) + 5O^2 = 4CO^2 + 2H^2O + 2N^2$$

Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) — Sauerstoff — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Stickstoff

2) Wird wasserfreie Blausäure mit Kalilauge gekocht oder mit starken Säuren behandelt, so geht sie unter Aufnahme von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak über (a). Umgekehrt wird ameisensaures Ammonium durch rasches Erhitzen in Cyanwasserstoff und Wasser zerlegt (b).

a. $H(CN) + KOH + H^2O = KCHO^2 + NH^3$

Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) — Kaliumhydroxyd — Wasser — Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat) — Ammoniak

b. $(NH^4)CHO^2 = H(CN) + 2H^2O$

Ameisensaures Ammonium (Ammoniumformiat) — Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) — Wasser

B. Wasserhaltige Blausäure.

Darstellung. 1) Wird Cyankalium mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich Cyanwasserstoff, welcher in Wasser aufgefangen wird.

$$2K(CN) + H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2H(CN)$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

2) Erhitzt man Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) mit verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich saures schwefelsaures Kalium, Ferrocyaneisenkalium und Cyanwasserstoff entweicht; letzterer wird in Wasser geleitet.

Formel siehe bei Darstellung von Kohlenoxyd Nr. 4 a.

3) Löst man Cyankalium in verdünntem Weingeist und setzt Weinsäure zu, so scheidet sich saures weinsaures Kalium (Weinstein) aus und Cyanwasserstoff ist gelöst.

$$K(CN) + C^4H^6O^6 = H(CN) + KC^4H^5O^6$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) — Weinsäure — Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) — Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)

Eigenschaften. 1) Die wasserhaltige Blausäure zersetzt sich alsbald, besonders am Licht, indem die Lösung nach einiger Zeit braune Flocken ausscheidet und ameisensaures Ammonium sich bildet. Ein geringer Zusatz von Mineralsäuren macht die Lösung haltbarer. Sie besitzt einen bittermandelähnlichen Geruch.

$$H(CN) + 2H^2O = (NH^4)CHO^2$$

Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) — Wasser — Ameisensaures Ammonium (Ammoniumformiat)

2) Salpetersaures Silber erzeugt in cyanwasserstoffhaltiger Flüssigkeit einen weifsen, flockigen Niederschlag von Cyansilber (a); der-

selbe ist in Ammoniak und Cyankalium löslich, in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Beim Glühen entweicht Cyangas und Silber bleibt zurück (b).

a. $H(CN) + AgNO^3 = Ag(CN) + HNO^3$

H(CN)	AgNO³	Ag(CN)	HNO³
Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) (27)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Cyansilber (Silbercyanid) (134)	Salpetersäure

b. $2Ag(CN) = Ag^2 + (CN)^2$

2Ag(CN)	Ag²	(CN)²
Cyansilber (Silbercyanid)	Silber	Cyan

3) Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in der Lösung der Cyanwasserstoffsäure einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber und Cyanquecksilber wird gelöst.

$2H(CN) + Hg^2(NO^3)^2 = Hg + Hg(CN)^2 + 2HNO^3$

2H(CN)	Hg²(NO³)²	Hg	Hg(CN)²	2HNO³
Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)	Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat)	Quecksilber	Cyanquecksilber (Quecksilbercyanid)	Salpetersäure

4) Die Cyanwasserstoffsäure ist eine einbasische Säure und bildet den Haloidsalzen ähnliche Salze, die Cyanide. Diese entstehen beim Neutralisieren der Cyanwasserstoffsäure mit Metalloxyden oder Hydroxyden, sowie beim Zersetzen der löslichen Cyanverbindungen mit Metallsalzlösungen. So entsteht beim Sättigen der Cyanwasserstoffsäure mit Kaliumhydroxyd Cyankalium (a). Wird die Lösung dieses Salzes mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber versetzt, so scheidet sich Cyansilber aus (b). Die unlöslichen Cyanverbindungen lösen sich in Cyankalium auf, damit lösliche Doppelcyanmetalle bildend. So löst sich Cyansilber in Cyankalium zu Cyansilberkalium (c).

a. $H(CN) + KOH = K(CN) + H^2O$

H(CN)	KOH	K(CN)	H²O
Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)	Kaliumhydroxyd	Cyankalium (Kaliumcyanid)	Wasser

b. $K(CN) + AgNO^3 = Ag(CN) + KNO^3$

K(CN)	AgNO³	Ag(CN)	KNO³
Cyankalium (Kaliumcyanid)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Cyansilber (Silbercyanid)	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

c. $Ag(CN) + K(CN) = KAg(CN)^2$

Ag(CN)	K(CN)	KAg(CN)²
Cyansilber (Silbercyanid)	Cyankalium (Kaliumcyanid)	Cyansilberkalium (Kaliumsilbercyanid)

5) Versetzt man eine cyanwasserstoffhaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Kaliumhydroxyd, so bildet sich Cyankalium (a). Wird schwefelsaures Eisenoxydul hinzugefügt, das etwas schwefelsaures Eisenoxyd enthält, so entsteht Ferrocyankalium und Eisenhydroxyduloxyd wird gefällt (b), das nach Uebersättigen mit Salzsäure sich zu Eisenchlorür und Eisenchlorid löst (c). Das Eisenchlorid setzt sich

mit dem Ferrocyankalium um in Chlorkalium und Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) (d).

a. *Formel siehe oben Nr. 4 a.*

b.

$6K(CN)$	+	$8KOH$	+	$2FeSO^4$	+	$Fe^2(SO^4)^3$	=
Cyankalium (Kaliumcyanid)		Kaliumhydroxyd		Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)	

$K^4Fe(CN)^6$	+	$5K^2SO^4$	+	$Fe^3O^4 . 4H^2O$
Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanid)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Eisenhydroxyduloxyd

c.

$Fe^3O^4 . 4H^2O$	+	$8HCl$	=	$FeCl^2$	+	Fe^2Cl^6	+	$8H^2O$
Eisenhydroxyduloxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Wasser

d.

$3K^4Fe(CN)^6$	+	$2Fe^2Cl^6$	=	$Fe^4(Fe(CN)^6)^3$	+	$12KCl$
Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanid)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Eisencyanürcyanid (Berlinerblau)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

6) Erwärmt man Cyanwasserstoffsäure mit etwas Natronlauge und gelbem Schwefelammonium, bis das überschüssige Schwefelammonium verdunstet, so bildet sich Schwefelcyanammonium (a), dessen wässerige Lösung mit Salzsäure angesäuert durch Eisenchlorid blutrot gefärbt wird, indem sich Schwefelcyaneisen bildet (b).

a.

$H(CN)$	+	$NaOH$	+	$(NH^4)^2S^2$	=
Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)		Natriumhydroxyd		Schwefelammonium (Ammoniumdisulfid)	

$Na(CNS)$	+	$(NH^4)^2S$	+	H^2O
Schwefelcyannatrium (Natriumsulfocyanat)		Schwefelammonium (Ammoniumsulfid)		Wasser

b.

$6Na(CNS)$	+	Fe^2Cl^6	=	$Fe^2(CNS)^6$	+	$6NaCl$
Schwefelcyannatrium (Natriumsulfocyanat)		Eisenchlorid		Schwefelcyaneisen (Eisensulfocyanat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)

Quantitative Bestimmung der Blausäure.

1) Gewichtsanalytische Methode.

Man versetzt eine bestimmte Menge blausäurehaltiger Flüssigkeit so lange mit salpetersaurem Silber, als noch ein Niederschlag von Cyansilber entsteht, wäscht denselben gut aus, trocknet und wägt ihn. 100 Teile Cyansilber entsprechen 20,14 Teilen wasserfreier Cyanwasserstoffsäure.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Cyanwasserstoffs Nr. 2 a.

2) Maſsanalytische Methode nach Liebig.

Eine bestimmte Menge blausäurehaltiger Flüssigkeit wird mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht, wobei Cyankalium entsteht (a). Es werden hierauf einige Tropfen Chlornatriumlösung zugefügt und

so viel $^1/_{10}$ Normal salpetersaure Silberlösung, bis eine bleibende Trübung entsteht. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber entsteht nämlich Cyansilber, das sich mit dem Cyankalium zu einem löslichen Doppelsalze, Cyansilber-Cyankalium, verbindet (b). Ist die Hälfte des Cyans aber an Silber gebunden, so erzeugt ein weiterer Zusatz von salpetersaurem Silber, wenn nicht Chlornatrium zugegen, eine bleibende Trübung von Cyansilber (c). Ist aber Chlornatrium in Lösung, so wird bei diesem Punkte Chlorsilber ausgeschieden (d). Letztere Endreaktion ist sichtbarer als erstere.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Cyanwasserstoffs Nr. 4 a.*

b. $2K(CN) + AgNO^3 = KAg(CN)^2 + KNO^3$

Cyankalium (Kaliumcyanid) (entsprechend 2H(CN) = 2.27)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170)	Cyansilber-Kalium (Kaliumsilbercyanid)	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

c. $KAg(CN)^2 + AgNO^3 = 2Ag(CN) + KNO^3$

Cyansilber-Kalium (Kaliumsilbercyanid)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Cyansilber (Silbercyanid)	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

d. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. boricum Nr. 4 c Seite 205.*

Die $^1/_{10}$ Normal salpetersaure Silberlösung enthält in 1 Liter 17,0 gr salpetersaures Silber. Da 1 Molekül salpetersaures Silber (= 170) 2 Molekülen Cyankalium, entstanden aus 2 Molekülen Cyanwasserstoff (= 54), entspricht, so entsprechen obige 17,0 gr salpetersaures Silber 5,4 gr Cyanwasserstoff. Jedes ccm der Silberlösung enthält 0,017 gr salpetersaures Silber gelöst und entspricht 0,0054 gr Cyanwasserstoff. Man hat daher nur nötig, die zur Titrierung einer bestimmten Menge blausäurehaltiger Flüssigkeit verbrauchten ccm $^1/_{10}$ Normal Silberlösung mit 0,0054 zu multiplizieren, um den Blausäuregehalt zu erfahren.

Deutsche Pharmac. Aqua amygdalarum amararum.

Darstellung. 12 Teile zerstofsene bittere Mandeln werden durch Pressen von fettem Oele befreit und in ein feines Pulver verwandelt, welches in einer Destillierblase mit 80 Teilen Wasser und 1 Teil Weingeist gemischt werde. Nachdem die Mischung 12 Stunden gut verschlossen gestanden, werden 11 Teile in eine Vorlage abdestilliert, welche 1 Teil Weingeist enthält. Das Destillat werde soweit mit einer Mischung von 1 Teil Weingeist und 5 Teilen Wasser verdünnt, dafs 1000 Teile 1 Teil Cyanwasserstoff enthalten.

Die bitteren Mandeln enthalten Amygdalin $C^{20}H^{27}NO^{11}$, welches durch das gleichzeitig vorhandene Ferment, Emulsin, bei Gegenwart von Wasser, in Traubenzucker und eine Verbindung von Cyanwasserstoff mit Benzaldehyd zerfällt. Bei längerer Aufbewahrung des Bittermandelwassers zerfällt letztere Verbindung in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff.

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + [(C^6H^5.COH + H(CN)]$$

Amygdalin	Wasser	Traubenzucker	Benzaldehyd-Cyanwasserstoff

Prüfung. 1) 27,0 gr Bittermandelwasser mit 54,0 gr Wasser verdünnt, versetze man mit breiförmigem Magnesiumhydrat (Magnesiumhydroxyd) bis zur Undurchsichtigkeit, füge einige Tropfen chromsaurer Kaliumlösung hinzu und hierauf so lange $^1/_{10}$ Normal salpetersaure Silberlösung, bis die bei jedesmaligem Zusatz

entstehende rote Färbung von chromsaurem Silber beim Umrühren eben nicht mehr verschwindet. Wird dem Bittermandelwasser Magnesiumhydroxyd zugesetzt, so wird die Verbindung von Cyanwasserstoff mit Benzaldehyd aufgehoben, indem Cyanmagnesium entsteht und Benzaldehyd frei wird (a). Wird die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, so entsteht eine weifse Fällung von Cyansilber (b). Ist chromsaures Kalium zugegen, so entsteht bei jedesmaligem Zusatz von Silberlösung eine rote Färbung von chromsaurem Silber (c), die aber beim Umrühren sogleich wieder verschwindet, so lange noch Cyanmagnesium zugegen, indem sich letzteres mit dem chromsauren Silber umsetzt in Cyansilber und chromsaures Magnesium (d). Ist aber alles Cyanmagnesium durch die Silberlösung als Cyansilber gefällt, so bleibt die rote Färbung der Flüssigkeit beim Umrühren.

a.	$2[C^6H^5.COH + H(CN)]$	+	$Mg(OH)^2$	=	
	Benzaldehyd-Cyanwasserstoff		Magnesiumhydroxyd		
	$Mg(CN)^2$	+	$2C^6H^5.COH$	+	$2H^2O$
	Cyanmagnesium (Magnesiumcyanid)		Benzaldehyd		Wasser

b.	$Mg(CN)^2$	+	$2AgNO^3$	=	$2Ag(CN)$	+	$Mg(NO^3)^2$
	Cyanmagnesium (Magnesiumcyanid) (entsprechend $2H(CN) = 2.27$)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (2.170)		Cyansilber (Silbercyanid)		Salpetersaures Magnesium (Magnesiumnitrat)
c.	K^2CrO^4	+	$2AgNO^3$	=	Ag^2CrO^4	+	$2KNO^3$
	Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chromsaures Silber (Silberchromat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)
d.	Ag^2CrO^4	+	$Mg(CN)^2$	=	$2Ag(CN)$	+	$MgCrO^4$
	Chromsaures Silber (Silberchromat)		Cyanmagnesium (Magnesiumcyanid)		Cyansilber (Silbercyanid)		Chromsaures Magnesium (Magnesiumchromat)

1 Molekül Cyanmagnesium, entstanden aus 2 Molekülen Cyanwasserstoff, bedarf zur Fällung 2 Moleküle salpetersaures Silber; es entspricht somit 1 Molekül salpetersaures Silber (= 170) 1 Molekül Cyanwasserstoff (= 27). 1 ccm der $^1/_{10}$ Normal Silberlösung enthält 0,017 gr salpetersaures Silber und entspricht daher 0,0027 gr Cyanwasserstoff. Da gerade 27,0 gr (gleich dem Molekulargewichte Cyanwasserstoff) Bittermandelwasser zur Prüfung verwendet werden sollen, so hat man nur nötig, die verbrauchten ccm Silberlösung mit 0,01 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt an Cyanwasserstoff zu erfahren.

Da das Bittermandelwasser $^1/_{10}$ Prozent Cyanwasserstoff enthalten soll, so müssen bis zur bleibenden Rötung 10 ccm der $^1/_{10}$ Normal Silberlösung gebraucht werden.

2) Das Bittermandelwasser sei klar oder fast klar und rieche stark nach Bittermandelöl und Blausäure. Der Geruch nach ersterem mufs auch nach Wegnahme der Blausäure mittelst salpetersaurem Silber verbleiben.

Oesterr. Pharmac. Aqua amygdalarum amararum concentrata.

Darstellung. 1000,0 gr bittere Mandeln werden zerstofsen und durch Pressen von fettem Oele befreit. Der 12. Teil des gepulverten Kuchens werde bei Seite gethan und das übrige Pulver allmählich in eine Destillierblase eingetragen, welche 10000,0 gr kochendes gemeines Wasser enthält. Nachdem einige Minuten gekocht worden, lasse man erkalten und setze den 12. Teil des Prefskuchens hinzu. Die Mischung bleibe über Nacht stehen, worauf 2000,0 gr abdestilliert werden.

Das Kochen des entölten Prefskuchens hat den Zweck, das Amygdalin in Lösung zu bringen; zugleich aber coaguliert das Emulsin. Wird nun der 12. Teil der ausgeprefsten Mandeln hinzugefügt, so geht das Emulsin dieser Portion in

Lösung und veranlafst die Zersetzung des gesamten Amygdalins in Traubenzucker und Benzaldehyd - Cyanwasserstoff.

Formel siehe bei Darstellung des Aqua amygdal. amarar. nach der deutschen Pharmac.

Es soll nach dieser Methode ein an Blausäure reicheres Destillat erhalten werden.

Prüfung. Die schwach milchige Flüssigkeit habe den Geruch der bitteren Mandeln, einen brennenden, aber keineswegs süfslichen Geschmack und enthalte in 1000 Teilen 0,6 Teile Blausäure; daher sollen 50 gr derselben 0,15 gr Cyansilber geben.

Da das Bittermandelwasser die Cyanwasserstoffsäure gröfstenteils als Benzaldehyd-Cyanwasserstoff enthält, so mufs diese Verbindung durch Ammoniak aufgehoben werden. Es bildet sich Cyanammonium und Benzaldehyd wird frei (a). Versetzt man nun mit salpetersaurem Silber, so entsteht Cyansilber (b), das aber durch überschüssiges Ammoniak gelöst bleibt und erst nach Uebersättigung der Lösung mit Salpetersäure niederfällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

a. $[C^6H^5.COH + H(CN)] + NH^3 = NH^4(CN) + C^6H^5.COH$

Benzaldehyd-Cyanwasserstoff	Ammoniak	Cyanammonium (Ammoniumcyanid)	Benyaldehyd

b. $NH^4(CN) + AgNO^3 = Ag(CN) + (NH^4)NO^3$

Cyanammonium (Ammoniumcyanid) (entsprechend 1 Molekül H(CN) = 27)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Cyansilber (Silbercyanid) (134)	Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

134 Teile Cyansilber entsprechen 27 Teilen Cyanwasserstoff, somit entsprechen 0,15 gr Cyansilber:

$$\begin{array}{ccccl} Ag(CN) & & H(CN) & & Ag(CN) \\ 134 & : & 27 & = & 0{,}15 : x \\ & & x & = & 0{,}03 \text{ gr Cyanwasserstoff} \end{array}$$

in 50 gr Bittermandelwasser. In 1000 Teilen sind demnach 0,6 Teile Cyanwasserstoff enthalten.

Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Cyansäure $(CN)OH$
Cyanursäure $(CN)^3(OH)^3$
Knallsäure $(CN)^2(OH)^2$.

Cyansäure.

Molekulargewicht = 43.

Es existieren 2 isomere Modifikationen, die eine verschiedene molekulare Struktur besitzen, nämlich die Cyansäure

$$H' - O'' - C^{IV} \equiv N''' = OH.CN$$

und die Isocyansäure

$$H' - N''' = C^{IV} = O'' = CO.NH.$$

Nur die Isocyansäure, auch Carbimid genannt, ist in freiem Zustande darstellbar.

Darstellung. 1) Wird Cyanursäure erhitzt, so verwandelt sich dieselbe in Isocyansäure.

$$(CN)^3(OH)^3 = 3CO.NH$$

Cyanursäure — Isocyansäure

2) Schmilzt man Cyankalium mit Bleioxyd, so entsteht isocyansaures Kalium und metallisches Blei.

$$K(CN) + PbO = CO.NK + Pb$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) — Bleioxyd — Isocyansaures Kalium (Kaliumisocyanat) — Blei

3) Leitet man Chlorcyangas in Kaliumhydroxydlösung, so bildet sich Chlorkalium und isocyansaures Kalium.

$$(CN)Cl + 2KOH = KCl + CO.NK + H^2O$$

Chlorcyan — Kaliumhydroxyd — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Isocyansaures Kalium (Kaliumisocyanat) — Wasser

Eigenschaften. 1) Die Isocyansäure ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die sich allmählich in eine weifse, porzellanartige Masse, Cyamelid, verwandelt. Mit Wasser zusammengebracht verwandelt sie sich in saures kohlensaures Ammonium.

$$CO.NH + 2H^2O = (NH^4)HCO^3$$

Isocyansäure — Wasser — Saures kohlensaures Ammonium (Ammoniumhydrocarbonat)

2) Sie ist eine einbasische Säure und bildet mit Basen die cyansauren Salze, Cyanate. Sie entstehen durch Oxydation der Cyanverbindungen (a), oder durch Einwirken von Cyan auf die Hydroxyde der Alkalimetalle oder alkalischen Erdmetalle neben Cyanverbindungen (b).

a. *Formel siehe oben bei Darstellung der Cyansäure Nr. 2.*

b. $$(CN)^2 + 2KOH = CO.NK + K(CN) + H^2O$$

Cyan — Kaliumhydroxyd — Isocyansaures Kalium (Kaliumisocyanat) — Cyankalium (Kaliumcyanid) — Wasser

3) Versetzt man ein cyansaures Salz mit verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt die frei werdende Cyansäure in Ammoniak und Kohlensäureanhydrid und ersteres verbindet sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammonium.

$$2CO.NK + 2H^2SO^4 + 2H^2O =$$

Isocyansaures Kalium (Kaliumisocyanat) — Schwefelsäure — Wasser

$$K^2SO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 2CO^2$$

Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Cyanursäure (Tricyansäure).

$(CN)^3(OH)^3$.

Darstellung. 1) Läfst man Wasser auf festes Cyanchlorid einwirken, so entsteht Cyanursäure.

$$\underset{\text{Cyanchlorid}}{(CN)^3Cl^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Cyanursäure}}{(CN)^3(OH)^3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{3HCl}$$

2) Erhitzt man Harnstoff, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest wird, so bildet sich Cyanursäure unter Freiwerden von Ammoniak.

$$\underset{\text{Harnstoff}}{3[CO(NH^2)^2]} = \underset{\text{Cyanursäure}}{(CN)^3(OH)^3} + \underset{\text{Ammoniak}}{3NH^3}$$

Eigenschaften. 1) Die Cyanursäure stellt mit 2 Molekülen Wasser farblose Krystalle dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind; sie ist eine dreibasische Säure und bildet mit Basen die cyanursauren Salze, Cyanurate, in welchen entweder alle 3 Wasserstoffatome oder nur 2 oder 1 durch Metall vertreten sind. Auf Zusatz einer verdünnten Säure wird die Cyanursäure aus ihren Salzen abgeschieden.

$$\underset{\text{Cyanursaures Natrium (Natriumcyanurat)}}{(CN)^3(ONa)^3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{3HCl} = \underset{\text{Cyanursäure}}{(CN)^3(OH)^3} + \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{3NaCl}$$

3) Die cyanursauren Salze gehen beim Erhitzen in cyansaure Salze über.

$$\underset{\text{Cyanursaures Natrium (Natriumcyanurat)}}{(CN)^3(CNa)^3} = \underset{\text{Cyansaures Natrium (Natriumcyanat)}}{3CN.ONa}$$

Knallsäure.

$(CN)^2(OH)^2$.

Sie ist in freiem Zustande nicht bekannt. Knallsaure Salze erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart eines Silber- oder Quecksilbersalzes. Die Salpetersäure oxydiert den Alkohol zu Aldehyd und Oxalsäure und wird dadurch zu salpetriger Säure (a). Letztere setzt sich mit einem anderen Teil Alkohol um in Knallsäure und Wasser und erstere mit salpetersaurem Silber in knallsaures Silber und Salpetersäure wird frei (b).

a. $2C^2H^5.OH$ (Aethylalkohol) + $2HNO^3$ (Salpetersäure) + H^2O (Wasser) =

$CH^3.COH$ (Aldehyd) + $C^2H^2O^4$ (Oxalsäure) + $2HNO^2$ (Salpetrige Säure) + $4H^2$ (Wasserstoff)

b. $2AgNO^3$ (Salpetersaures Silber (Silbernitrat)) + $2HNO^2$ (Salpetrige Säure) + $C^2H^5.OH$ (Aethylalkohol) =

$(CN)^2(OAg)^2$ (Knallsaures Silber) + $2HNO^3$ (Salpetersäure) + $3H^2O$ (Wasser)

Eigenschaften. Das knallsaure Silber und Quecksilber explodieren durch Stofs oder Schlag, sowie beim Erhitzen.

Cyan und Schwefel.

Schwefelcyan (Cyansulfid).

$$(CN)^2S = \begin{matrix} N''' \equiv C^{IV} \\ N''' \equiv C^{IV} \end{matrix} \Big> S''$$

Darstellung. Wird eine ätherische Lösung von Cyanjodid mit Schwefelcyansilber zusammengebracht, so scheidet sich Jodsilber aus und beim Verdunsten der Lösung krystallisiert Schwefelcyan.

$(CN)J$ (Cyanjodid) + $Ag(CNS)$ (Schwefelcyansilber (Schwefelsulfocyanat)) = $(CN)^2S$ (Schwefelcyan (Cyansulfid)) + AgJ (Jodsilber (Silberjodid))

Schwefelcyanwasserstoffsäure
(Rhodanwasserstoffsäure, Thiocyansäure, Sulfocyansäure).

$$CN.SH = N''' \equiv C^{IV} - S'' - H'.$$

Darstellung. Wird Schwefelcyanquecksilber mit trockenem Schwefelwasserstoffgas zerlegt, so bildet sich Schwefelquecksilber, Schwefelcyanwasserstoffsäure wird frei und kann durch Destillation als farblose, stechend riechende Flüssigkeit gewonnen werden.

$Hg(CN.S)^2$ (Schwefelcyanquecksilber (Quecksilbersulfocyanat)) + H^2S (Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)) = $2CN.SH$ (Schwefelcyanwasserstoff (Sulfocyansäure)) + HgS (Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid))

Eigenschaften. 1) Die Schwefelcyanwasserstoffsäure bildet, mit Metalloxyden und deren Hydroxyden zusammengebracht, Schwefelcyanmetalle, Sulfocyanate.

$CN.SH$ + KOH = $CN.SK$ + H^2O
Schwefelcyanwasserstoff (Sulfocyansäure) — Kaliumhydroxyd — Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat) — Wasser

2) Schwefelcyankalium bildet sich auch beim schwachen Glühen von Cyankalium mit Schwefel (a). Schwefelcyanammonium entsteht beim Digerieren einer Lösung von Schwefelcyanwasserstoff mit schwefelhaltigem Ammoniumhydrosulfid (b).

a. $2K(CN)$ + S^2 = $2CN.SK$
Cyankalium (Kaliumcyanid) — Schwefel — Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat)

b. $2H(CN)$ + $2(NH^4)SH$ + S^2 =
Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) — Ammoniumhydrosulfid — Schwefel

$2CN.S(NH^4)$ + $2H^2S$
Schwefelcyanammonium (Ammoniumsulfocyanat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

3) Die Lösungen der Schwefelcyanmetalle geben mit Eisenoxydsalz oder Eisenchlorid eine blutrote Färbung von Schwefelcyaneisen.
Formel siehe bei den Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure Nr. 6 b.

Cyan und Chlor.

Chlorcyan (Cyanchlorür).

$(CN)Cl$.

Molekulargewicht = 61,5.

Darstellung. Leitet man Chlorgas in eine konzentrierte wässerige Lösung von Cyanquecksilber, so entsteht Quecksilberchlorid und Chlorcyan, das beim Erwärmen entweicht.

$Hg(CN)^2$ + $2Cl^2$ = $HgCl^2$ + $2(CN)Cl$
Cyanquecksilber (Quecksilbercyanid) — Chlor — Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Chlorcyan (Cyanchlorür)

Eigenschaften. 1) Das Chlorcyan stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die mit Kaliumhydroxydlösung zusammengebracht isocyansaures Kalium, Chlorkalium und Wasser bildet.
Formel siehe bei der Darstellung der Cyansäure Nr. 3.

2) Chlorhaltiges Cyanchlorür verwandelt sich bald in eine feste Masse, welche polymeres Trichlorcyan $(CN)^3Cl^3$ darstellt. Durch Einwirkung von Wasser auf Trichlorcyan entsteht Cyanursäure und Chlorwasserstoffsäure.
Formel siehe bei Darstellung der Cyanursäure Nr. 1.

Cyan und Jod.

Jodcyan (Cyanjodid).

$(CN)J$.

Darstellung. Erhitzt man ein Gemenge von Cyanquecksilber mit Jod auf 150°, so sublimiert Jodcyan in farblosen Nadeln und Quecksilberjodid bleibt zurück.

$$\underset{\text{Cyanquecksilber (Quecksilbercyanid)}}{Hg(CN)^2} + \underset{\text{Jod}}{2J^2} = \underset{\text{Jodcyan (Cyanjodid)}}{2(CN)J} + \underset{\text{Quecksilberjodid (Mercurijodid)}}{HgJ^2}$$

II.

Metalle.

Die Metalle werden eingeteilt:

1) **Alkalimetalle:**

Kalium	K,	Rubidium	Rb,
Natrium	Na,	Caesium	Cs.
Lithium	Li,		

2) **Erdalkalimetalle:**

Baryum	Ba,	Calcium	Ca.
Strontium	Sr,		

3) **Erdmetalle:**

Aluminium	Al,	Erbium	Er,
Beryllium	Be,	Lanthan	La,
Indium	In,	Cerium	Ce,
Gallium	G,	Didym	Di.
Yttrium	Y,		

4) **Metalle:**

a. Magnesiumgruppe:

Magnesium	Mg,	Cadmium	Cd;
Zink	Zn,		

b. Bleigruppe:

Blei	Pb,	Thallium	Tl;

c. Silbergruppe:

Silber	Ag,	Kupfer	Cu;
Quecksilber	Hg,		

d. Wismuthgruppe:

Wismuth	Bi,	Tantal	Ta,
Vanadin	Va,	Niobium	Nb;

e. Zinngruppe:

Zinn	Sn,	Titan	Ti,
Zirconium	Zr,	Thorium	Th;

f. Eisengruppe:

Eisen	Fe,	Nickel	Ni,
Mangan	Mn,	Cobalt	Co;

g. Chromgruppe:

Chrom	Cr,	Molybdän	Mo,
Wolfram	Wo,	Uran	U;

h. Goldgruppe:

Gold	Au,	Rhodium	Rh,
Platin	Pt,	Iridium	Ir,
Palladium	Pd,	Osmium	Os.
Ruthenium	Ru,		

Alkalimetalle.

Kalium K, Natrium Na, Lithium Li, Rubidium Rb, Caesium Cs.

Allgemeine Eigenschaften. Die Alkalimetalle sind bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich, in der Rotglühhitze flüchtig und haben eine grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff, so dafs sie sich an der Luft leicht oxydieren und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von basischen Hydroxyden, die sich in Wasser lösen. Ihre Hydroxyde, ätzende Alkalien genannt, werden beim Glühen nicht zersetzt. Die meisten Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und ihre Lösungen werden weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefällt.

Kalium. K.

Atomgewicht = 39. Einwertig.

Vorkommen. Das Kalium findet sich in der Natur nicht frei, wohl aber in Gestalt von Salzen; als kieselsaures Salz ist es in den meisten feldspathhaltigen Gesteinen, wie Granit, Gneis und Glimmer, enthalten. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangt das kieselsaure Kalium in die Ackererde, wird dort zum gröfsten Teil in kohlen-

saures Kalium umgewandelt, und gelangt aus dieser in die Pflanzen. Als Chlorkalium und schwefelsaures Kalium ist es im Meerwasser, in Quellwässern und Flufswasser gelöst und in den Stafsfurter Abraumsalzen enthalten. Als salpetersaures Kalium findet es sich im natürlichen Salpeter, der in heifsen Gegenden auswittert.

Darstellung. 1) Wird Kaliumhydroxyd durch den galvanischen Strom zerlegt, so scheidet sich am negativen Pole Kalium ab.

2) Wird Kaliumhydroxyd und Eisen zur Weifsglühhitze gebracht, so verdampft Kalium, Wasserstoff wird frei und Eisenoxyduloxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{4KOH} + \underset{\text{Eisen}}{Fe^3} = \underset{\text{Kalium}}{2K^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H^2} + \underset{\text{Eisenoxyduloxyd}}{Fe^3O^4}$$

3) Beim Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Kalium und Kohle bei Luftabschlufs destilliert Kalium und Kohlenoxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumcarbonat)}}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C^2} = \underset{\text{Kalium}}{K^2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO}$$

4) Glüht man saures weinsaures Kalium (Weinstein) in einem bedeckten eisernen Tiegel, so wird die Weinsäure zerstört, es entweicht Wasserdampf und Kohlenoxyd und ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohle bleibt zurück (a). Der Rückstand wird mit Kohle gemengt, der Weifsglühhitze ausgesetzt, wobei Kalium überdestilliert und Kohlenoxyd entweicht (b).

a. $$\underset{\substack{\text{Saures weinsaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumhydrotartrat)}}}{2KHC^4H^4O^6} = \underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumcarbonat)}}}{K^2CO^3} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{stoff}}}{C^3} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{4CO}$$

b. *Formel siehe oben Nr. 3.*

Eigenschaften. Das Kalium bildet ein silberweifses, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, das an der Luft erhitzt zu Kaliumoxyd verbrennt (a); bei Luftabschlufs zur Rotglut erhitzt verflüchtigt es sich in Form eines grünen Dampfes. Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem Wasserstoff entweicht und Kaliumoxyd sich bildet, das sich in Wasser als Kaliumhydroxyd löst (b).

a. $$\underset{\text{Kalium}}{2K^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Kaliumoxyd}}{2K^2O}$$

b. $$\underset{\text{Kalium}}{K^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff.

Kaliumoxyd	K^2O
Kaliumdioxyd	K^2O^2
Kaliumtrioxyd	K^2O^3
Kaliumtetroxyd	K^2O^4.

Mit Wasser verbindet sich das Kaliumoxyd zu

Kaliumhydroxyd KOH.

Die drei letzten Sauerstoffverbindungen sind sehr unbeständig und entstehen beim Erhitzen des Kaliums in trockner Luft oder im Sauerstoffgase.

Kaliumoxyd.

$$K^2O = \begin{matrix} K' \\ K' \end{matrix}\!\!>\!O''$$

Molekulargewicht = 94.

Darstellung. Wird Kaliumhydroxyd mit Kalium in äquivalenter Menge zusammengeschmolzen, so entwickelt sich Wasserstoffgas und Kaliumoxyd wird gebildet.

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Kalium}}{K^2} = \underset{\text{Kaliumoxyd}}{2K^2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Eigenschaften. Das Kaliumoxyd stellt eine graue, spröde Masse dar, welche sich mit Wasser unter sehr starker Erhitzung zu Kaliumhydroxyd vereinigt.

$$\underset{\text{Kaliumoxyd}}{K^2O} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH}$$

Kaliumhydroxyd (Aetzkali, Kalihydrat).

$$KOH = K'-O''-H'.$$

Molekulargewicht = 56.

Darstellung. 1) Wird eine Lösung von kohlensaurem Kalium mit Calciumhydroxyd gekocht, so wird unlösliches kohlensaures Calcium gebildet und Kaliumhydroxyd geht in Lösung (a). Diese Lösung wird Aetzkalilauge (Liquor Kali caustici) genannt. Wird die Lösung zur Trockne verdampft und geschmolzen, so erhält man nach dem Erkalten eine weifse, harte Masse von trocknem Aetzkali (Kali causticum fusum).

Die Lösung des kohlensauren Kaliums darf nicht zu konzentriert sein, indem in diesem Falle das gebildete Kaliumhydroxyd zersetzend auf das kohlensaure Calcium einwirkt und wiederum kohlensaures Kalium und Calciumhydroxyd entsteht (b).

a. $K^2CO^3 + Ca(OH)^2 = 2KOH + CaCO^3$

Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138) — Calciumhydroxyd (74) — Kaliumhydroxyd (2.56) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)

b. $2KOH + CaCO^3 = K^2CO^3 + Ca(OH)^2$

Kaliumhydroxyd — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Calciumhydroxyd

2) Vermischt man eine siedende Lösung von schwefelsaurem Kalium mit Barytwasser, so scheidet sich schwefelsaures Baryum aus und Kaliumhydroxyd ist in Lösung.

$Ba(OH)^2 + K^2SO^4 = 2KOH + BaSO^4$

Baryumhydroxyd — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Kaliumhydroxyd — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)

3) Man glüht 1 Teil salpetersaures Kalium mit 2 bis 3 Teilen Kupferblechschnitzeln; es bleibt ein Gemenge von Kupferoxyd und Kaliumoxyd zurück und Stickstoff entweicht (a). Wird der Rückstand mit Wasser behandelt, so löst sich Kaliumhydroxyd auf (b).

a. $2KNO^3 + 5Cu = K^2O + 5CuO + N^2$

Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Kupfer — Kaliumoxyd — Kupferoxyd — Stickstoff

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Kaliumoxyds.*

Eigenschaften. 1) Das Kaliumhydroxyd stellt eine weifse, krystallinische Masse dar, welche in der Rotgluthitze schmilzt und in der Weifsgluthitze sich verflüchtigt. Es ist in Wasser und Weingeist löslich. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliefst. Auch absorbiert es mit grofser Begierde Kohlensäureanhydrid und wird zu kohlensaurem Kalium.

$2KOH + CO^2 = K^2CO^3 + H^2O$

Kaliumhydroxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Wasser

2) Das Kaliumhydroxyd ist eine starke Base und scheidet aus den Lösungen der Metallsalze die Metalle als Hydroxyde oder Oxyde aus (a). Einige Hydroxyde, wie das Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd, Bleihydroxyd etc. lösen sich im Ueberschusse des Kaliumhydroxyds wieder auf, damit salzartige Verbindungen bildend (b).

a.	$MgSO^4$	+	$2KOH$	=	$Mg(OH)^2$	+	K^2SO^4
	Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)		Kaliumhydroxyd		Magnesiumhydroxyd		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)
b.	$Al^2(SO^4)^3$	+	$6KOH$	=	$Al^2(OH)^6$	+	$3K^2SO^4$
	Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat)		Kaliumhydroxyd		Aluminiumhydroxyd		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)
	$Al^2(OH)^6$	+	$6KOH$	=	$Al^2(OK)^6$	+	$6H^2O$
	Aluminiumhydroxyd		Kaliumhydroxyd		Aluminiumoxydkalium (Kaliumaluminat)		Wasser

---

Deutsche Pharm. Prüfung von Kali causticum fusum.

1) Trockene, weifse, schwer zerbrechliche, sehr ätzende, an der Luft feucht werdende Stücke oder cylindrische Stäbchen, welche auf der Bruchfläche ein krystallinisches Gefüge zeigen. Seine wässerige Lösung mit Weinsteinsäure übersättigt gibt einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem, weinsaurem Kalium (Weinstein).

KOH	+	$C^4H^6O^6$	=	$KHC^4H^4O^6$	+	H^2O
Kaliumhydroxyd		Weinsäure		Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)		Wasser

2) Wird es in der doppelten Menge Wasser gelöst und mit der vierfachen Menge Weingeist vermischt, so darf sich nach einigem Stehen nur ein sehr geringer Bodensatz von fremden Salzen, wie kohlensaures Kalium, schwefelsaures Kalium, bilden.

3) Wird die Lösung von Kaliumhydroxyd in der doppelten Menge Wasser, mit der 15 fachen Menge Kalkwasser (Calciumhydroxydlösung) gekocht, so bildet das vorhandene kohlensaure Kalium damit unlösliches kohlensaures Calcium (a). Das Filtrat darf nun kein kohlensaures Kalium mehr enthalten und deshalb, in überschüssige Salpetersäure gegossen, nicht aufbrausen (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Kaliumhydroxyd Nr. 1 a.*

b.	K^2CO^3	+	$2HNO^3$	=	$2KNO^3$	+	CO^2	+	H^2O
	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Salpetersäure		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

4) 2 Volumina der mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung (1 = 20), wobei sich schwefelsaures Kalium bildet (a), dürfen nach Zusatz von 1 Volumen Schwefelsäure und 2 Volumen einer schwefelsauren Eisenoxydullösung (1 = 3) keine braune Zone zeigen. Ist salpetersaures oder salpetrigsaures Kalium zugegen, so setzt die Schwefelsäure die Salpetersäure (b) oder salpetrige Säure in Freiheit, welch' letztere aber sogleich in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser zerfällt (c). Die Salpetersäure oxydiert 1 Teil schwefelsaures Eisenoxydul zu schwefelsaurem Eisenoxyd unter Bildung von Stickoxyd (d), das von einem anderen Teil schwefelsaurem Eisenoxydul mit brauner Farbe absorbiert wird.

a.	$2KOH$	+	H^2SO^4	=	K^2SO^4	+	$2H^2O$
	Kaliumhydroxyd		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Wasser
b.	KNO^3	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HNO^3
	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)		Salpetersäure

c. $6KNO^2$	+	$3H^2SO^4$	=	$3K^2SO^4$
Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)
+ $2HNO^3$	+	$2H^2O$	+	$4NO$
Salpetersäure		Wasser		Stickstoffoxyd

d. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 3 Seite 59.*

5) 1 gr Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser gelöst und mit Salpetersäure übersättigt, wobei sich salpetersaures Kalium bildet (a), darf mit 4 Tropfen salpetersaurer Baryumlösung und mit 4 Tropfen salpetersaurer Silberlösung erst nach 2 Minuten getrübt werden. Eine sogleich entstehende Trübung würde im ersteren Falle einen zu grofsen Gehalt an schwefelsaurem Kalium (b), in letzterem an Chlorkalium anzeigen (c).

a. KOH	+	HNO^3	=	KNO^3	+	H^2O
Kaliumhydroxyd		Salpetersäure		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Wasser
b. K^2SO^4	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$2KNO^3$
Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)
c. KCl	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	KNO^3
Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

Prüfung von Liquor Kali caustici.

1) Klare, farblose oder schwach gelbliche, ätzende Flüssigkeit von 1,142 bis 1,146 spez. Gew., in 100 Teilen nahezu 15 Teile Kaliumhydroxyd enthaltend, welche nach der Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser mit überschüssiger Weinsäure einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem, weinsaurem Kalium gibt.

Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 1.

2) Mit der 4fachen Menge Kalkwasser gekocht, gebe die Kalilauge ein Filtrat, das in Salpetersäure gegossen nicht aufbraust. Durch das Kochen mit Kalkwasser wird das vorhandene kohlensaure Kalium als kohlensaures Calcium gefällt (a). Ist mehr kohlensaures Kalium zugegen, als durch das Calciumhydroxyd des Kalkwassers gefällt werden kann, so wird die Kohlensäure durch die Salpetersäure in Freiheit gesetzt und es findet Aufbrausen statt (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Kaliumhydroxyd Nr. 1 a.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 3 b.*

3) Die mit der 15fachen Menge Wasser verdünnte Kalilauge soll mit Essigsäure übersättigt, wobei sich essigsaures Kalium bildet (a), weder durch salpetersaures Baryum, noch nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silber mehr als opalisierend getrübt werden. In ersterem Falle wäre schwefelsaures Kalium (b), in letzterem Chlorkalium (c) vorhanden.

a. KOH	+	$C^2H^4O^2$	=	$C^2H^3KO^2$	+	H^2O
Kaliumhydroxyd		Essigsäure		Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)		Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 b.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 5 c.*

4) 2 Volumen der mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierten Flüssigkeit, wobei schwefelsaures Kalium entsteht, dürfen, mit 1 Volum Schwefelsäure

gemischt, dann mit 2 Volumen schwefelsaurer Eienoxydullösung (1 = 3) versetzt, keine braune Zone zeigen, was salpetrigsaures oder salpetersaures Kalium anzeigen würde.

Siehe Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 4.

Oesterr. Pharmac. Kalium hydro-oxydatum.

(Kali causticum. Kali hydricum fusum. Lixiva fusa. Hydras kalicus fusus. Potassa caustica. Potassae Hydras. Lapis causticus Chirurgorum.)

Darstellung. 1000 gr rohes kohlensaures Kalium werden in 2000 gr gemeinen Wassers gelöst, nach dem Absetzen des Ungelösten werde die Flüssigkeit abgegossen und mit 10 000 gr gemeinen Wassers vermischt. Nachdem in einer eisernen Pfanne zum Sieden erhitzt worden, werden unter beständigem Umrühren 600 gr Calciumoxyd, das mit Wasser zu einem Brei angerührt wurde, eingetragen. Das Sieden wird so lange fortgesetzt, bis eine abfiltrierte Probe in Chlorwasserstoffsäure gegossen nicht mehr aufbraust, worauf man in einem gut schliefsenden Gefäfse absetzen läfst. Die abgezogene Flüssigkeit werde in einer eisernen Pfanne abgedampft, zuletzt in einem silbernen Gefäfse geschmolzen und in einem eisernen Model zu Stäbchen ausgegossen.

Siehe Darstellung von Kaliumhydroxyd Nr. 1.

Prüfung. 1) Es sei weifs oder wenig gelblich, in dem halben Gewichte kalten Wassers leicht löslich; die wässerige Lösung darf in Chlorwasserstoffsäure gegossen nicht allzusehr aufbrausen, was einen zu grofsen Gehalt an kohlensaurem Kalium anzeigen würde.

K^2CO^3	+	$2HCl$	=	$2KCl$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Chlor-wasserstoff (Wasserstoff-chlorid)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

2) Es soll in Weingeist von 70⁰/₀ fast vollständig löslich sein. Im Rückstand bleibt Kieselerde, Thonerde, schwefelsaures Kalium, kohlensaures Kalium etc.

3) Wird das Kaliumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so bildet sich schwefelsaures Kalium; bringt man in die Lösung einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul und läfst dann langsam konzentrierte Schwefelsäure zufliefsen, so darf weder eine braunrote Färbung, noch ein rötlicher Dampf von Untersalpetersäure zum Vorschein kommen, was salpetrigsaures oder salpetersaures Kalium anzeigen würde.

Siehe Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 4.

Kaliumsalze.

Erkennung. 1) Die Kaliumsalze färben die Weingeistflamme violett.

2) Weinsäure erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen der Kaliumsalze einen weifsen, körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kalium.

Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 1.

3) Platinchlorid fällt aus konzentrierten Kaliumsalzlösungen sogleich, aus verdünnten erst nach Konzentration oder nach Versetzen mit Weingeist einen gelben krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

$2KNO^3$	+	H^2PtCl^6	=	K^2PtCl^6	+	$2HNO^3$
Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Platinchlorid (Wasserstoff-platinchlorid)		Kaliumplatinchlorid		Salpetersäure

4) Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt einen durchscheinenden Niederschlag von Kieselfluorkalium.

$2KNO^3$	+	H^2SiFl^6	=	K^2SiFl^6	+	$2HNO^3$
Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Kieselfluor-wasserstoff (Wasserstoff-silicofluorid)		Kieselfluorkalium (Kaliumsilicofluorid)		Salpetersäure

Wichtigere Oxysalze des Kaliums.

Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat).

$$K^2CO^3 = O''=C^{IV}\begin{cases} O''-K' \\ O''-K' \end{cases} = CO\begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$$

Molekulargewicht = 138.

Bildung. 1) Wirkt Kohlensäureanhydrid auf Kaliumhydroxyd, so bildet sich kohlensaures Kalium.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Kaliumhydroxyds Nr. 1.

2) Leitet man Kohlensäureanhydrid über erhitztes Kalium, so bildet sich kohlensaures Kalium und Kohlenstoff scheidet sich ab.

$2K^2$	+	$3CO^2$	=	$2K^2CO^3$	+	C
Kalium		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlenstoff

2) Werden Kaliumsalze organischer Säuren verbrannt, so bildet sich unter Abscheidung von Kohle und Entstehung von Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffen kohlensaures Kalium; so bildet sich beim Glühen von saurem, weinsauren Kalium (Weinstein) kohlensaures Kalium, Kohlenstoff wird abgeschieden und Wasserdampf und Kohlenoxyd entweichen (a). Wird essigsaures Kalium geglüht, so bildet sich kohlensaures Kalium, Kohle wird abgeschieden und Wasserdampf und leichtes Kohlenwasserstoffgas (Sumpfgas) entweichen (b).

a. Formel siehe bei Darstellung von Kalium Nr. 4 a.

b. $2KC^2H^3O^2$	=	K^2CO^3	+	C^2	+	CH^4	+	H^2O
Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlenstoff		Leichter Kohlenwasserstoff		Wasser

Darstellung. I. Rohes kohlensaures Kalium (rohe Pottasche).

1) Die Landpflanzen enthalten viele Kaliumsalze organischer Säuren, welche beim Verbrennen in kohlensaures Kalium übergehen.

Laugt man die Asche aus, so löst sich das kohlensaure Kalium nebst anderen Salzen, sowie etwas organische Substanz auf und es bleibt beim Eindampfen eine mehr oder minder gefärbte Masse zurück, welche auch noch viel Wasser enthält. Um letzteres zu entfernen und die organische Substanz zu zerstören, glüht man die rohe Pottasche und erhält auf diese Weise die calcinierte Pottasche.

Auch aus den Rückständen der Spiritusfabrikation aus Rübenmelasse, der sogenannten Schlempe, welche viele Kaliumsalze enthält, und aus den Waschwässern der Schafwolle, welche Kaliumsalze organischer Säuren aufgelöst enthalten, wird rohe Pottasche gewonnen. Im ersteren Falle werden die Rückstände zur Trockne verdampft und dann in Flammenöfen geglüht, im letzteren Falle die Waschwässer zur Trockne gebracht und der Rückstand in Gasretorten erhitzt, wobei als Nebenprodukt Ammoniak und Leuchtgas gewonnen wird. Der Retortenrückstand wird geglüht, mit Wasser ausgelaugt, durch Eindampfen und Krystallisierenlassen der gröfste Teil der fremden Salze entfernt, die Lauge zur Trockne verdampft und calciniert.

2) Das aus dem Carnallit gewonnene Chlorkalium wird in Flammenöfen mit Schwefelsäure zersetzt, wobei sich schwefelsaures Kalium und Chlorwasserstoff bilden (a). Wird das schwefelsaure Kalium mit Kohle und kohlensaurem Calcium in Flammenöfen geglüht, so reduziert die Kohle das schwefelsaure Kalium zu Schwefelkalium und Kohlenoxyd entweicht (b), während das kohlensaure Calcium sich mit dem Schwefelkalium in kohlensaures Kalium und Schwefelcalcium umsetzt (c). Zugleich wird auch überschüssiges kohlensaures Calcium durch die Kohle reduziert zu Calciumoxyd und Kohlenoxydgas entweicht (d). Wird nun die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt, so löst sich kohlensaures Kalium auf, während ein Gemenge von Schwefelcalcium und Calciumoxyd (oder auch eine Verbindung Calciumoxysulfid) ungelöst bleibt. Nebenbei bildet sich auch durch die Einwirkung des Calciumoxyds auf das kohlensaure Kalium Kaliumhydroxyd und kohlensaures Calcium (e) und ersteres bleibt beim Eindampfen der Lauge dem kohlensauren Kalium beigemengt.

a.	$2KCl$	+	H^2SO^4	=	K^2SO^4	+	$2HCl$
	Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)
b.	K^2SO^4	+	C^4	=	K^2S	+	$4CO$
	Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Kohlenstoff		Schwefelkalium (Kaliumsulfid)		Kohlenoxyd
c.	K^2S	+	$CaCO^3$	=	K^2CO^3	+	CaS
	Schwefelkalium (Kaliumsulfid)		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Schwefelcalcium (Calciumsulfid)

d. $CaCO^3$ + C = CaO + 2CO
Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Kohlenstoff — Calciumoxyd — Kohlenoxyd

e. K^2CO^3 + CaO + H^2O = 2KOH + $CaCO^3$
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Calciumoxyd — Wasser — Kaliumhydroxyd — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)

3) Um ein reineres Präparat zu erhalten, wie dieses die deutsche Pharmakopoe vorschreibt, übergiefse man die rohe Pottasche des Handels mit gleich viel Wasser und lasse mehrere Tage stehen; es löst sich das kohlensaure Kalium auf, während die schwefelsauren Salze, die Chlorverbindungen und Natriumsalze zum gröfsten Teil ungelöst bleiben. Die klar abgegossene Lauge wird zur Trockne verdampft. Oder man löst die rohe Pottasche in 2 Teilen siedenden Wassers, läfst absetzen und konzentriert die Lösung; es scheidet sich schwefelsaures Kalium aus. Wird die Mutterlauge bis zur Salzhautbildung eingedampft, so krystallisiert beim Erkalten kohlensaures Kalium, das mit Wasser ausgewaschen, um es möglichst von Chlorkalium zu befreien, und durch starkes Erhitzen in ein trockenes Pulver verwandelt wird.

II. Reines kohlensaures Kalium.

1) Wird reines saures weinsaures Kalium geglüht, so bleibt ein Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohle zurück, während Wasserdampf und Kohlenoxyd entweichen.

Formel siehe bei Darstellung von Kalium Nr. 4 a.

2) Wird saures, weinsaures Kalium mit salpetersaurem Kalium gemischt und dann angezündet, so verglimmt das Gemenge, indem der Kohlenstoff und Wasserstoff der Weinsäure durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydiert wird, und es hinterbleibt kohlensaures Kalium (a). Der Rückstand wird geglüht, mit Wasser ausgezogen, die Lauge zur Trockne gebracht und nochmals schwach geglüht.

Da das saure weinsaure Kalium meist etwas stickstoffhaltige Stoffe enthält, so bildet sich beim Verglimmen auch etwas Cyankalium und cyansaures Kalium. Beim Kochen des wässerigen Auszuges verwandelt sich das Cyankalium unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak und ameisensaures Kalium (b) und letzteres wird beim Glühen in kohlensaures Kalium, Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt (c). Auch das cyansaure Kalium erleidet beim Glühen eine Zersetzung in kohlensaures Kalium und kohlensaures Ammonium (d).

a. $6KHC^4H^4O^6$ + $20KNO^3$ =
Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

$13K_2CO_3$	+	$11CO_2$	+	$15H_2O$	+	$20NO$		
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser		Stickoxyd		
						$10O_2$	=	$20NO_2$
						Sauerstoff der Luft		Stickstoffdioxyd

b. KCN	+	$2H_2O$	=	NH_3	+	$KCHO_2$
Cyankalium (Kaliumcyanid)		Wasser		Ammoniak		Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat)

c. $2KCHO_2$	=	K_2CO_3	+	CO	+	H_2
Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlenoxyd		Wasserstoff

d. $2KCNO$	+	$4H_2O$	=	K_2CO_3	+	$(NH_4)_2CO_3$
Cyansaures Kalium (Kaliumcyanat)		Wasser		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)

3) Man löst saures kohlensaures Kalium in der doppelten Menge Wasser und kocht die Lösung, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet, worauf man zur Trockne verdampft und den Rückstand schwach glüht. Oder man erhitzt saures kohlensaures Kalium, wobei Kohlensäureanhydrid und Wasser entweichen und neutrales kohlensaures Kalium zurückbleibt.

$2KHCO_3$	=	K_2CO_3	+	CO_2	+	H_2O
Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

Bestimmung des kohlensauren Kaliums in der Pottasche.

1) Auf gewichtsanalytischem Wege. Eine gewogene Menge Pottasche bringe man in den Kohlensäurebestimmungsapparat, zersetze dieselbe mit Schwefelsäure (a) und ermittle, nachdem die durch Schwefelsäure getrocknete Kohlensäure vollständig ausgetrieben, das Gewicht der letzteren (b), indem man den ganzen Apparat vor und nach der Operation wiegt.

a. K_2CO_3	+	H_2SO_4	=	K_2SO_4	+	CO_2	+	H_2O
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138,2)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) (44)		Wasser

b. 138,2 Teile kohlensaures Kalium geben 44 Teile Kohlensäureanhydrid. Man hat daher die Gleichung:

$$\underset{44}{CO_2} : \underset{138,2}{K_2CO_3} = \text{die gefundene Menge Kohlensäureanhydrid} : x.$$

2) Auf mafsanalytischem Wege. Es ist hierzu nötig: 1) eine Normalsalzsäure; dieselbe enthält in 1 Liter 36,5 gr Chlorwasserstoff; 2) eine Normalkalilösung; sie enthält in 1 Liter 56 gr Kaliumhydroxyd. Gleiche Volumina der beiden Flüssigkeiten neutralisieren einander, indem Chlorkalium und Wasser entsteht (a). Man löst eine bestimmte Menge Pottasche in Wasser, setzt einige Tropfen Lakmustinktur hinzu und dann so viel Normalsalzsäure, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet (b) und die Flüssigkeit zwiebelrot geworden. Nachdem durch Erwärmen das Kohlensäureanhydrid vertrieben, setze man zur Neutralisation so viel Normalkalilösung zu (a), bis sich die Flüssigkeit bläut und bringt die verbrauchten ccm Normalkalilösung von denen der Normalsalzsäure in Abrechnung. Die verbleibende Anzahl ccm der Normalsalzsäure multipliziere man mit 0,0691 und erhält auf diese Weise die Menge kohlensaures Kalium, welche in der untersuchten Menge Pottasche enthalten.

a. KOH	$+$	HCl	$=$	KCl	$+$	H^2O
Kaliumhydroxyd (56)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (36,5)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Wasser

b. K^2CO^3	$+$	$2HCl$	$=$	$2KCl$	$+$	CO^2	$+$	H^2O
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138,2)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

2 Moleküle Chlorwasserstoff = 2 . 36,5 neutralisieren 1 Molekül kohlensaures Kalium = 138,2. Die Normalsalzsäure enthält in 1 Liter 36,5 gr Chlorwasserstoff und diese vermögen daher 69,1 gr kohlensaures Kalium zu neutralisieren. Da jedes ccm Normalsalzsäure 0,0365 gr Chlorwasserstoff enthält, so entspricht dieses 0,0691 gr kohlensaures Kalium.

Bestimmung des Kaliumhydroxyds neben kohlensaurem Kalium.

Man löse eine bestimmte Menge Pottasche in Wasser und bestimme in der einen Hälfte die Gesamtalkalität auf mafsanalytischem Wege, indem man die Lösung mit Normalsalpetersäure versetzt, welche in 1 Liter 63 gr Salpetersäure enthält. Das Verfahren ist das gleiche, wie bei Nr. 2 angegeben. Die Salpetersäure neutralisiert sowohl das kohlensaure Kalium wie Kaliumhydroxyd (a). In der anderen Hälfte bestimmt man das Kaliumhydroxyd auf die Weise, dafs man der Lösung überschüssige Chlorbaryumlösung zufügt. Das kohlensaure Kalium setzt sich mit dem Chlorbaryum um in unlösliches kohlensaures Baryum und lösliches Chlorkalium (b). Zugleich setzt sich das Kaliumhydroxyd damit um in Chlorkalium und

Baryumhydroxyd (c). Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt, giefse man eine bestimmte Menge der Flüssigkeit ab, setze etwas Lakmustinktur zu und dann so viel Normalsalpetersäure, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit zwiebelrot geworden. Es bildet sich salpetersaures Baryum (d). Hierauf setze man zur Neutralisation der überschüssigen Salpetersäure so viel Normalkalilösung hinzu (e), bis die Flüssigkeit gerade blau geworden. Die verbrauchten ccm Normalkalilösung werden von denen der Normalsalpetersäure in Abrechnung gebracht. Die verbleibende Anzahl ccm der Normalsalpetersäure multipliziere man mit 0,056 und man erhält die Menge Kaliumhydroxyd, welche in der von kohlensaurem Baryum abgegossenen Menge Flüssigkeit enthalten.

a.	K^2CO^3	+	KOH	+	$3HNO^3$	=	
	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kaliumhydroxyd		Salpetersäure		
	$3KNO^3$	+	$2H^2O$	+	CO^2		
	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Wasser		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		
b.	K^2CO^3	+	$BaCl^2$	=	$BaCO^3$	+	$2KCl$
	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)
c.	$2KOH$	+	$BaCl^2$	=	$Ba(OH)^2$	+	$2KCl$
	Kaliumhydroxyd (2 . 56)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Baryumhydroxyd		Chlorkalium (Kaliumchlorid)
d.	$Ba(OH)^2$	+	$2HNO^3$	=	$Ba(NO^3)^2$	+	$2H^2O$
	Baryumhydroxyd		Salpetersäure (2 . 63)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Wasser
e.	KOH	+	HNO^3	=	KNO^3	+	H^2O
	Kaliumhydroxyd (56)		Salpetersäure (63)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Wasser

2 Moleküle Salpetersäure = 2 . 63 neutralisieren 1 Molekül Baryumhydroxyd, welches aus 2 Molekülen Kaliumhydroxyd = 2 . 56 entstanden ist. Die Normalsalpetersäure enthält in 1 Liter 63 gr Salpetersäure und diese neutralisieren 56 gr Kaliumhydroxyd. Da jedes ccm Normalsalpetersäure 0,063 gr Salpetersäure enthält, so entspricht diese 0,056 gr Kaliumhydroxyd.

Da bei Bestimmung der Gesamtalkalität alles Kalium als kohlensaures Kalium berechnet wurde, so mufs die gefundene Menge Kaliumhydroxyd auf kohlensaures Kalium berechnet und von der Gesamtalkalität in Abrechnung gebracht werden, um die Menge kohlensaures Kalium zu erfahren, welche in der untersuchten Menge Pottasche enthalten.

$2KOH$ entsprechen K^2CO^3

Kaliumhydroxyd (2.56) — Kohlensaures Kalium (138,2)

Die Berechnung geschieht demnach:

KOH : K^2CO^3 = die gefundene Menge Kaliumhydroxyd : x.
2.56 — 138,2

Deutsche Pharmac. **Prüfung von Kalium carbonicum crudum.**

1) Weifses, trockenes, körniges, in der gleichen Menge Wasser fast lösliches, alkalisch reagierendes Pulver, in 100 Teilen mindestens 90 Teile kohlensaures Kalium enthaltend. 2 gr des Salzes bedürfen zur Neutralisation 26 ccm Normalsalzsäure.

Siehe Prüfung der Pottasche auf massanalytischem Wege.

1 ccm der Normalsalzsäure entspricht 0,0691 gr kohlensaures Kalium. 26 ccm der Normalsalzsäure entsprechen daher 26 × 0,0691 = 1,796 gr kohlensaures Kalium, welche in 2 gr Pottasche enthalten sein sollen. 100 gr der Pottasche enthalten 50 × 1,796 = 89,8 gr kohlensaures Kalium.

2) Die wässerige Lösung, mit Weinsäure übersättigt, läfst unter Aufbrausen einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium fallen.

$$K^2CO^3 + 2C^4H^6O^6 = 2KHC^4H^4O^6 + CO^2 + H^2O$$

Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Weinsäure — Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

Prüfung von Kalium carbonicum.

1) Weifses, in gleichviel Wasser klar lösliches, alkalisch reagierendes Pulver, in 100 Teilen mindestens 95 Teile kohlensaures Kalium enthaltend. 2 gr des Salzes bedürfen zur Neutralisation 27,4 ccm Normalsalzsäure.

Siehe Prüfung der Pottasche auf massanalytischem Wege.

1 ccm der Normalsalzsäure entspricht 0,0691 gr kohlensaures Kalium, 27,4 ccm der Normalsalzsäure entsprechen daher 27,4 × 0,0691 = 1,893 gr kohlensaures Kalium, 100 gr des Präparates enthalten 50 × 1,893 = 94,66 gr kohlensaures Kalium.

Man findet den Prozentgehalt an kohlensaurem Kalium bei Prüfung von 2 gr des Salzes direkt, wenn man die verbrauchten ccm Normalsalzsäure mit 3,45 multipliziert.

2) Die wässerige Lösung mit Weinsäure übersättigt, läfst unter Aufbrausen einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium fallen.

Formel siehe bei Prüfung von Kalium carbonic. crudum Nr. 2.

3) Das Salz gebe am Oehre des Platindrahtes in der Flamme die charakteristische violette, keine andauernd gelbe Färbung. Kohlensaures Natrium färbt die Flamme gelb.

4) Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelammonium noch durch kohlensaures Ammonium verändert werden. Bei Anwesenheit von Eisen würde Schwefelammonium eine dunkle Fällung von Schwefeleisen (a), bei Gegenwart von Aluminiumverbindungen kohlensaures Ammonium einen gelatinösen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd erzeugen (b). Ueberschüssiges salpetersaures Silber gebe einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silber (c), welcher bei gelindem Erwärmen nicht dunkel gefärbt werden darf. Bei Gegenwart von Schwefelkalium würde schwarzes Schwefelsilber (d), bei Gegenwart von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Kalium weifses schwefligsaures (e)

oder unterschwefligsaures Silber (f) gefällt, die aber beim Erwärmen in schwarzes Schwefelsilber übergehen (g).

(Der Niederschlag von kohlensaurem Silber ist nur dann rein weifs, wenn man die kohlensaure Kaliumlösung in die Silberlösung giefst, nicht umgekehrt. Setzt man zur kohlensauren Kaliumlösung eine zur vollständigen Fällung ungenügende Menge Silberlösung, so ist der Niederschlag stets mehr oder weniger hellbraun. Ist derselbe in letzterem Falle weifs, so enthält das Präparat saures kohlensaures Kalium.)

a.	$FeCO^3$	+	$2(NH^4)SH$	=	FeS	+	$(NH^4)^2CO^3$	+	H^2S
	Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrocarbonat)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)		Schwefeleisen (Eisensulfür)		Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b.	$K^2Al^2O^4$	+	$3(NH^4)HCO^3$	=
	Kaliumaluminat		Saures kohlensaures Ammonium (Ammoniumhydrocarbonat)	

$Al^2(OH)^6$	+	$3NH^3$	+	$2CO^2$	+	K^2CO^3
Aluminiumhydroxyd		Ammoniak		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)

c.	K^2CO^3	+	$2AgNO^3$	=	Ag^2CO^3	+	$2KNO^3$
	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Kohlensaures Silber (Silbercarbonat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)
d.	K^2S	+	$2AgNO^3$	=	Ag^2S	+	$2KNO^3$
	Schwefelkalium (Kaliumsulfid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Schwefelsilber (Silbersulfid)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)
e.	K^2SO^3	+	$2AgNO^3$	=	Ag^2SO^3	+	$2KNO^3$
	Schwefligsaures Kalium (Kaliumsulfit)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Schwefligsaures Silber (Silbersulfit)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)
f.	$K^2S^2O^3$	+	$2AgNO^3$	=	$Ag^2S^2O^3$	+	$2KNO^3$
	Unterschwefligsaures Kalium (Kaliumthiosulfat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Unterschwefligsaures Silber (Silberthiosulfat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)
g.	$Ag^2S^2O^3$	+	H^2O	=	Ag^2S	+	H^2SO^4
	Unterschwefligsaures Silber (Silberthiosulfat)		Wasser		Schwefelsilber (Silbersulfid)		Schwefelsäure

5) Versetzt man die wässerige Lösung (1 = 20) mit wenig schwefelsaurem Eisenoxydul und Eisenchloridlösung und erwärmt gelinde, so scheidet sich Eisenhydroxyduloxyd aus, Kohlensäureanhydrid entweicht und Chlorkalium und schwefelsaures Kalium ist in Lösung (a). Bei Anwesenheit von Cyankalium bildet sich auch Ferrocyankalium (b). Wird die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, so löst sich das Eisenhydroxyduloxyd zu Eisenchlorür und Eisenchlorid (c) und letzteres gibt mit Ferrocyankalium einen blauen Niederschlag von Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) (d).

a.	$4K^2CO^3$	+	$FeSO^4$	+	Fe^2Cl^6	+	$4H^2O$	=
	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Wasser	

$Fe^3O^4 . 4H^2O$	+	K^2SO^4	+	$6KCl$	+	$4CO^2$
Eisenhydroxyduloxyd		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $6KCN$	+	$FeSO^4$	=	$K^4Fe(CN)^6$	+	K^2SO^4
Cyankalium (Kaliumcyanid)		Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanid)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

c. $Fe^3O^4 . 4H^2O$	+	$8HCl$	=	$FeCl^2$	+	Fe^2Cl^6	+	$8H^2O$
Eisenhydroxyduloxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Wasser

d. $3K^4Fe(CN)^6$	+	$2Fe^2Cl^6$	=	$Fe^4[Fe(CN)^6]^3$	+	$12KCl$
Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanid)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Eisencyanürcyanid (Berlinerblau)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

6) 2 Volumen der mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung des Salzes, wobei sich schwefelsaures Kalium bildet (a), sollen nach Zusatz von 1 Volumen Schwefelsäure und 2 Volumen schwefelsaurer Eisenoxydullösung (1 = 3) keine braune Zone geben. Ist salpetersaures oder salpetrigsaures Kalium zugegen, so macht die Schwefelsäure die Salpetersäure (b) und salpetrige Säure frei, welch' letztere sogleich zerfällt in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser (c). Die Salpetersäure oxydiert einen Teil schwefelsaures Eisenoxydul zu schwefelsaurem Eisenoxyd unter Bildung von Stickoxyd (d), und dieses wird von einem andern Teil des Eisensalzes mit brauner Farbe absorbiert.

a. *Formel siehe bei der gewichtsanalyt. Bestimmung des kohlensauren Kaliums a.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Kali caustic. fusum Nr. 4 b.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 4 c.*
d. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 3 Seite 59.*

7) Die wässerige Lösung (1 = 20) mit Essigsäure übersättigt, wobei essigsaures Kalium entsteht (a), darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch salpetersaures Baryum verändert worden. Ersteres würde Metalle, wie Kupfer, Blei (b) durch eine dunkle, Zink durch eine weifse Fällung anzeigen, letzteres schwefelsaures Kalium durch eine weifse Fällung (c). Auch darf die Lösung nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure durch salpetersaures Silber nach 2 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Bei sogleich eintretender Trübung wäre eine zu grofse Menge Chlorkalium zugegen (d).

a. K^2CO^3	+	$2C^2H^4O^2$	=	$2KC^2H^3O^2$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Essigsäure		Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

b. $Pb(C^2H^3O^2)^2$	+	H^2S	=	PbS	+	$2C^2H^4O^2$
Essigsaures Blei (Bleiacetat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelblei (Bleisulfid)		Essigsäure

c. *Formel siehe bei Prüfung von Kali caustic. fusum Nr. 5 b.*
d. *Formel siehe ebenda Nr. 5 c.*

Oesterr. Pharmac. Kalium carbonicum crudum.

Prüfung. 1 gr des rohen kohlensauren Kaliums werde in 10 gr Wasser gelöst, mit 11,5 gr der alkalimetrischen Lösung versetzt und zum Kochen erhitzt. Die Flüssigkeit mufs gelbes Curcumapapier noch bräunen.

K^2CO^3	+	$(C^2H^2O^4 + 2H^2O)$	=	$C^2K^2O^4$	+	CO^2	+	$3H^2O$
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138,2)		Oxalsäure (126)		Oxalsaures Kalium (Kaliumoxalat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

1 gr der alkalimetrischen Lösung enthält 63 mgr Oxalsäure und sättigt 69,1 mgr kohlensaures Kalium. 11,5 gr der alkalimetrischen Lösung sättigen daher 11,5 × 69,1 = 800 mgr kohlensaures Kalium. Da die Flüssigkeit nach dem

Zusatz der alkalimetrischen Lösung noch alkalisch reagieren soll, so müssen in 100 Teilen der rohen Pottasche mehr als 80 Teile kohlensaures Kalium enthalten sein.

Kalium carbonicum depuratum.

(Kali carbonicum purum. Carbonas Lixiviae purus. Carbonas Potassae seu Lixiviae. Alkali vegetabile mite depuratum. Sal Tartari).

Darstellung. 3000 gr rohes kohlensaures Kalium löse man in 6000 gr gemeinen Wassers. Nach dem Absetzen und Auskrystallisieren des schwefelsauren Kaliums werde die abgegossene Lösung zum specifischen Gewicht von 1,5 abgedampft und mehrere Tage der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle von Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium etc. werden beseitigt und die Lösung auf das spec. Gewicht von 1,57 bis 1,59 eingedampft. Die durch Abkühlen erhaltenen Krystalle werden mit einer gesättigten Lösung von gereinigtem kohlensaurem Kalium von der anhängenden Mutterlauge abgewaschen und dann in einem eisernen Gefäfse unter beständigem Umrühren zur völligen Trockne gebracht.

Prüfung. 1) Weifses Pulver, das mit seinem gleichen Gewichte Wasser eine vollständige und klare Lösung gibt.

2) 1 gr kohlensaures Kalium in destilliertem Wasser gelöst werde mit 14,4 gr der alkalimetrischen Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt, worauf die Flüssigkeit gelbes Curcumapapier noch bräunen mufs.

Formel siehe oben bei Prüfung von Kalium carbonic. crudum.

Da 1 gr der alkalimetrischen Lösung 69,1 mgr kohlensaures Kalium sättigt, so sättigen 14,4 gr der Lösung 14,4 × 69,1 = 995 mgr kohlensaures Kalium. In 100 Teilen des Präparats müssen demnach mehr als 99,5 Teile kohlensaures Kalium enthalten sein.

Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat).

$$KHCO^3 = O'' = C^{IV} \begin{cases} O'' - K' \\ O'' - H' \end{cases} = CO \begin{cases} OK \\ OH \end{cases}$$

Molekulargewicht = 100.

Darstellung. 1) In eine konzentrierte Lösung von kohlensaurem Kalium werde gröblich gepulvertes kohlensaures Ammonium eingetragen und gelinde erwärmt. Es entweicht Ammoniak und Kohlensäureanhydrid und beim Erkalten krystallisiert saures kohlensaures Kalium heraus.

$$\underset{\text{Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Käufliches kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)}}{\left[(NH^4)HCO^3 + CO \begin{cases} ONH^4 \\ NH^2 \end{cases}\right]} =$$

$$\underset{\text{Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat)}}{2KHCO^3} + \underset{\text{Ammoniak}}{3NH^3} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{CO^2}$$

2) Leitet man in eine konzentrierte Lösung von kohlensaurem Kalium Kohlensäureanhydrid, so scheiden sich aus der Lösung Krystalle von saurem kohlensaurem Kalium aus.

$$K^2CO^3 + CO^2 + H^2O = 2KHCO^3$$

K^2CO^3	CO^2	H^2O	$2KHCO^3$
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser	Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat)

Eigenschaften. Das saure kohlensaure Kalium stellt farblose, luftbeständige, wasserfreie Krystalle dar, die beim Erhitzen auf 100° oder beim Kochen der wässerigen Lösung in kohlensaures Kalium, Kohlensäureanhydrid und Wasser zerfallen.

$$2KHCO^3 = K^2CO^3 + CO^2 + H^2O$$

$2KHCO^3$	K^2CO^3	CO^2	H^2O
Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat)	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Kalium bicarbonicum.**

1) Farblose, durchscheinende, in 4 Teilen Wasser langsam lösliche, in Weingeist unlösliche, alkalisch reagierende Krystalle, welche mit Säuren aufbrausen, indem Kohlensäureanhydrid entweicht.

$$KHCO^3 + C^2H^4O^2 = KC^2H^3O^2 + CO^2 + H^2O$$

$KHCO^3$	$C^2H^4O^2$	$KC^2H^3O^2$	CO^2	H^2O
Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat)	Essigsäure	Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

2) Die wässerige Lösung gibt mit überschüssiger Weinsäure einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

$$KHCO^3 + C^4H^6O^6 = KHC^4H^4O^6 + CO^2 + H^2O$$

$KHCO^3$	$C^4H^6O^6$	$KHC^4H^4O^6$	CO^2	H^2O
Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat)	Weinsäure	Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

3) Die wässerige Lösung (1 = 20) mit Essigsäure übersättigt, wobei sich essigsaures Kalium bildet (a), darf weder durch salpetersaures Baryum noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert, noch nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silber mehr als opalisierend getrübt werden. Ist schwefelsaures Kalium zugegen, so erzeugt salpetersaures Baryum eine weifse Trübung von schwefelsaurem Baryum (b), bei Gegenwart von Metallen (Kupfer, Blei) erzeugt Schwefelwasserstoff eine dunkle Fällung von Schwefelmetall (c); ist Chlorkalium in der Lösung, so entsteht durch salpetersaures Silber eine weifse Trübung von Chlorsilber (d).

a. *Formel siehe oben Nr. 1.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 b.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium carbonicum Nr. 7 b.*
d. *Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 c.*

4) Läfst man 5 gr saures kohlensaures Kalium 10 Minuten mit 5 ccm kalten Wassers in Berührung, so darf die abgegossene Lösung nach Verdünnung mit 45 ccm Wasser auf Zusatz von 2 Tropfen Quecksilberchloridlösung keinen rotbraunen Niederschlag geben. Bei Anwesenheit von neutralem kohlensaurem Kalium entsteht nämlich ein rotbrauner Niederschlag von basisch kohlensaurem Quecksilber.

$$3HgCl^2 + 3K^2CO^3 = Hg^3CO^3.O^2 + 6KCl + 2CO^2$$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)	Basisch kohlensaures Quecksilber (Basisches Quecksilbercarbonat)	Chlorkalium (Kaliumchlorid)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat).

$$K^2SO^4 = S''\begin{cases} O''-O''-K' \\ O''-O''-K' \end{cases} = SO^2\begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$$

Molekulargewicht = 174.

Vorkommen. Es findet sich gelöst im Meerwasser und Mineralwässern; es ist ein Bestandteil der Asche der Pflanzen und findet sich neben anderen Salzen in Salzlagern.

Darstellung. 1) Der bei der Behandlung der rohen Pottasche mit der doppelten Menge Wasser verbleibende Rückstand ist gröfstenteils schwefelsaures Kalium. Wird derselbe in kochendem Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation verdampft, so krystallisiert schwefelsaures Kalium heraus.

2) Die Rückstände bei der Salpetersäurefabrikation, welche aus saurem schwefelsaurem Kalium bestehen, werden in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalium neutralisiert und zur Krystallisation verdampft.

$$2KHSO^4 + K^2CO^3 = 2K^2SO^4 + CO^2 + H^2O$$

Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)	Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

3) Wird das aus Carnallit gewonnene Chlorkalium in Flammenöfen mit Schwefelsäure zersetzt, so entsteht schwefelsaures Kalium und Chlorwasserstoff entweicht.

$$2KCl + H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2HCl$$

Chlorkalium (Kaliumchlorid)	Schwefelsäure	Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

4) Beim Neutralisieren von kohlensaurem Kalium mit Schwefelsäure entsteht schwefelsaures Kalium und Kohlensäureanhydrid entweicht.

Formel siehe bei der massanalytischen Prüfung von kohlensaurem Kalium a.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Kalium sulfuricum.**

1) Weifse, harte Krystalle oder Krystallkrusten, welche in 10 Teilen kalten und 4 Teilen siedenden Wassers löslich, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässerige Lösung gibt mit überschüssiger Weinsäure nach einiger Zeit einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium (a), mit

salpetersaurem Baryum sogleich einen weifsen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (b).

a. K^2SO^4	+	$2C^4H^6O^6$	=	$2KHC^4H^4O^6$	+	H^2SO^4
Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Weinsäure		Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)		Schwefelsäure

b. *Formel siehe bei Prüfung von Kali caustic. fusum Nr. 5 b.*

2) Die wässerige Lösung (1 = 20) mufs neutral sein und darf weder durch Schwefelammonium, noch durch oxalsaures Ammon, noch durch salpetersaures Silber verändert werden. Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei würden durch Schwefelammonium dunkel gefällt als Schwefelmetalle (a), Kalk würde durch oxalsaures Ammonium weifs als oxalsaures Calcium (b), Chlorverbindungen würden durch salpetersaures Silber weifs als Chlorsilber (c) niedergeschlagen.

a. $FeSO^4$	+	$2(NH^4)SH$	=	FeS	+	$(NH^4)^2SO^4$	+	H^2S
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)		Schwefeleisen (Eisensulfür)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. $CaSO^4$	+	$(NH^4)^2C^2O^4$	+	H^2O	=	
Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)		Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat)		Wasser		

$(CaC^2O^4 + H^2O)$	+	$(NH^4)^2SO^4$
Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

c. *Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 c.*

3) Werden 2 Volumen der Lösung (1 = 20) mit 1 Volumen Schwefelsäure gemischt und mit 2 Volumen schwefelsaurer Eisenoxydullösung (1 = 3) überschichtet, so darf keine braune Zone entstehen. Bei Gegenwart von salpetersaurem Kalium würde die durch die Schwefelsäure frei gemachte Salpetersäure (a) einen Teil des Eisensalzes oxydieren unter Bildung von Stickoxyd (b), das von einem anderen Teil des schwefelsauren Eisenoxyduls mit brauner Farbe absorbiert wird.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Kali caustic. fusum Nr. 4 b.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 3 Seite 59.*

4) Am Oehre des Platindrahtes erhitzt, darf es die Flamme nicht andauernd gelb färben. Es würde dieses Natriumsalze anzeigen.

Oesterr. Pharmac. Kalium sulfuricum.

(Kali sulfuricum. Sulfas potassae seu Lixiviae. Sulfas Kalicus. Arcanum duplicatum. Tartarus vitriolatus. Sal polychrestum Glaseri.)

Prüfung. 1) Vereinzelnte, prismatische Krystalle, deren sechsseitige Ecken abgestumpft sind, oder zusammenhängende krystallinische Krusten. Sie sind luftbeständig, auf Lakmuspapier ohne Wirkung; eine Rötung desselben würde saures schwefelsaures Kalium anzeigen. Sie sind in 9 Teilen kalten und in 4 Teilen heifsen Wassers löslich.

2) Die wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden. Eine Trübung würde von Metallsalzen (Kupfer, Zink, Eisen) herrühren.

$CuSO^4$	+	H^2S	=	CuS	+	H^2SO^4
Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelkupfer (Kupfersulfid)		Schwefelsäure

Saures schwefelsaures Kalium

(Kaliumhydrosulfat, Monokaliumsulfat).

$$KHSO^4 = S''\begin{cases} O''-O''-K' \\ O''-O''-H' \end{cases} = SO^2\begin{cases} OK \\ OH \end{cases}$$

Molekulargewicht = 136.

Darstellung. 1) Es wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Salpetersäure gewonnen, wenn gleiche Moleküle salpetersaures Kalium und Schwefelsäure destilliert werden.

Formel siehe bei Darstellung von Salpetersäure Nr. 3 Seite 57.

2) Werden 13 Teile neutrales schwefelsaures Kalium mit 8 Teilen konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich saures schwefelsaures Kalium.

$$K^2SO^4 + H^2SO^4 = 2KHSO^4$$

Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) + Schwefelsäure = Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)

Eigenschaften. Das saure schwefelsaure Kalium stellt tafelförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle dar, die beim Erhitzen auf 400° Wasser verlieren und sich in pyroschwefelsaures Kalium verwandeln (a); auf 600° erhitzt spaltet sich letzteres in schwefelsaures Kalium und Schwefelsäureanhydrid (b).

a. $$2KHSO^4 = K^2S^2O^7 + H^2O$$

Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) = Pyroschwefelsaures Kalium (Kaliumpyrosulfat) + Wasser

b. $$K^2S^2O^7 = K^2SO^4 + SO^3$$

Pyroschwefelsaures Kalium (Kaliumpyrosulfat) = Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) + Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd)

Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat, Salpeter).

$$KNO^3 = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>\!N^v-O''-K' = NO^2(OK).$$

Molekulargewicht = 101.

Gewinnung und Darstellung. 1) In heifsen Ländern, wie Ostindien, Aegypten, Ungarn wittert nach der Regenzeit das salpetersaure Kalium, gemengt mit salpetersaurem Calcium und Magnesium, auf der Oberfläche des Erdbodens aus. Man laugt die Erde aus, versetzt die Lösung mit Aschenlauge (Lösung von kohlensaurem Kalium), um das Calcium und Magnesium als kohlensaure Salze zu

fällen, und läfst sie durch die Sonnenwärme verdunsten. Man erhält auf diese Weise den indischen Rohsalpeter. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren desselben wird reines salpetersaures Kalium gewonnen.

$$\underset{\text{Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)}}{Ca(NO^3)^2} + \underset{\text{Salpetersaures Magnesium (Magnesiumnitrat)}}{Mg(NO^3)^2} + \underset{\text{Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)}}{2K^2CO^3} =$$

$$\underset{\text{Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)}}{CaCO^3} + \underset{\text{Kohlensaures Magnesium (Magnesiumcarbonat)}}{MgCO^3} + \underset{\text{Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)}}{4KNO^3}$$

2) In den sogenannten Salpeterplantagen wird Salpeter gewonnen, indem man stickstoffhaltige, organische Substanzen (tierische Abfälle) bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit und Gegenwart von starken Basen (Calciumoxyd) oder kohlensauren Salzen (kohlensaures Calcium, Kalium, Magnesium) faulen läfst. Das bei der Fäulnis sich bildende Ammoniak wird zunächst in salpetrige Säure verwandelt, die mit den Basen salpetrigsaure Salze liefert (a), und diese oxydieren sich weiter zu salpetersauren Salzen (b). Man laugt die sogenannte Salpetererde, welche salpetersaure Salze des Kaliums, Calciums und Magnesiums, sowie Chlorkalium, Chlornatrium, Chlormagnesium und andere Salze enthält, aus und versetzt die Lösung mit Holzasche (kohlensaures Kalium), wodurch das salpetersaure Calcium und Magnesium als kohlensaure Salze gefällt werden (c). Beim Konzentrieren der Lauge scheidet sich das Chlorkalium und Chlornatrium aus, da sie in heifsem Wasser weniger löslich sind als das salpetersaure Kalium, welch' letzteres man nach Entfernung der Chlorverbindungen krystallisieren läfst. Durch Umkrystallisieren wird der Salpeter gereinigt.

a. $$\underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O^2} + \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} = \underset{\text{Salpetrigsaures Calcium (Calciumnitrit)}}{Ca(NO^2)^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Salpetrigsaures Calcium (Calciumnitrit)}}{Ca(NO^2)^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)}}{Ca(NO^3)^2}$$

c. *Formel siehe oben bei Nr. 1.*

3) Im grofsen wird Salpeter gewonnen durch die Umwandlung des Chilisalpeters (salpetersaures Natrium) in salpetersaures Kalium mittels Chlorkalium. Zu diesem Zwecke werden gesättigte Lösungen äquivalenter Mengen von salpetersaurem Natrium und Chlorkalium gekocht, wobei sich Chlornatrium ausscheidet und salpetersaures Kalium in Lösung geht, indem die Löslichkeit des letzteren bei steigender Temperatur bedeutend zunimmt, während sie beim Chlornatrium ab-

nimmt. Man läfst das salpetersaure Kalium krystallisieren und wäscht die Krystalle zur Entfernung der Chlorverbindungen aus. (Conversionssalpeter.)

$$NaNO^3 + KCl = KNO^3 + NaCl$$

Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) + Chlorkalium (Kaliumchlorid) = Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) + Chlornatrium (Natriumchlorid)

Eigenschaften. 1) Das salpetersaure Kalium bildet ein weifses Krystallmehl oder farblose Krystalle von kühlendem, bitterlichem Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt es, und stärker erhitzt entweicht Sauerstoff und salpetrigsaures Kalium bleibt zurück (a). In der Glühhitze entweicht Stickstoff und Sauerstoff, und Kaliumoxyd, dem etwas Kaliumdioxyd beigemengt ist, bleibt zurück (b).

a. $$2KNO^3 = 2KNO^2 + O^2$$

Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) = Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit) + Sauerstoff

b. $$4KNO^2 = 2K^2O + 2N^2 + 3O^2$$

Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit) = Kaliumoxyd + Stickstoff + Sauerstoff

2) Salpetersaures Kalium besitzt stark oxydierende Eigenschaften. Viele Metalle, wie Zink, Kupfer etc. verwandeln sich, damit geschmolzen, in Metalloxyd (a); andere Metalle, wie Mangan, Chrom etc. werden zu Säureanhydriden und verbinden sich mit dem Kaliumoxyd zu Salzen (b).

a. $$Zn + KNO^3 = ZnO + KNO^2$$

Zink + Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) = Zinkoxyd + Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)

b. $$Mn + 2KNO^3 = K^2MnO^4 + 2NO$$

Mangan + Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) = Mangansaures Kalium (Kaliummanganat) + Stickoxyd

Stickoxyd | O^2 (Sauerstoff der Luft) — $2NO^2$ (Stickstoffdioxyd)

3) Wird salpetersaures Kalium auf Kohle in der Lötrohrflamme erhitzt, so bildet sich kohlensaures Kalium und Stickoxyd, resp. Stickstoffdioxyd und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$$4KNO^3 + 3C = 2K^2CO^3 + CO^2 + 4NO$$

Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) + Kohlenstoff = Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) + Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) + Stickoxyd

Stickoxyd | $2O^2$ (Sauerstoff der Luft) — $4NO^2$ (Stickstoffdioxyd)

4) Wirft man auf die Oberfläche von geschmolzenem salpetersaurem Kalium ein Stückchen Kohle, so verbrennt dieses zu Kohlensäureanhydrid.

$2KNO^3$	+	C	=	CO^2	+	$2KNO^2$
Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Kohlenstoff		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)

5) Ein Gemenge von salpetersaurem Kalium und Schwefel verbrennt, in einen rotglühenden Tiegel gebracht, zu schwefelsaurem Kalium unter Freiwerden von Stickoxyd.

$4KNO^3$	+	S^2	=	$2K^2SO^4$	+	$4NO$
Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Schwefel		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Stickstoffoxyd

$$2O^2 — 4NO^2$$

Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

6) Der Salpeter findet vorzüglich Anwendung zur Fabrikation von Schiefspulver. Dasselbe stellt ein Gemenge von Salpeter, Kohle und Schwefel dar. Mit einem glühenden Körper zusammengebracht entzündet es sich. Die Hauptverbrennungsprodukte sind: Schwefelkalium, Kohlensäureanhydrid und Stickstoff. Aufserdem bilden sich auch noch kleine Mengen von kohlensaurem, schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kalium, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff etc.

$4KNO^3$	+	S^2	+	$6C$	=	$2K^2S$	+	$6CO^2$	+	$2N^2$
Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Schwefel		Kohlenstoff		Schwefelkalium (Kaliumsulfid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Stickstoff

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von Kalium nitricum.

1) Farblose, durchsichtige, luftbeständige, prismatische Krystalle oder krystallinisches Pulver, in 4 Teilen kalten und weniger als die Hälfte seines Gewichtes siedenden Wassers löslich, in Weingeist fast unlöslich.

2) Die wässerige Lösung gibt mit überschüssiger Weinsäure einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

KNO^3	+	$C^4H^6O^6$	=	$KHC^4H^4O^6$	+	HNO^3
Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Weinsäure		Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)		Salpetersäure

3) Die wässerige Lösung färbt sich mit Schwefelsäure und überschüssiger schwefelsaurer Eisenoxydullösung gemischt braunschwarz. Die Schwefelsäure macht die Salpetersäure frei (a) und diese oxydiert einen Teil des schwefelsauren Eisenoxyduls zu schwefelsaurem Eisenoxyd unter Bildung von Stickoxyd (b), das von einem andern Teil des Eisensalzes mit brauner Farbe absorbiert wird.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 4 b.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 3 Seite 59.*

3) Die wässerige Lösung (1 = 20) mufs neutral sein und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch salpetersaures Baryum, noch durch salpetersaures Silber verändert werden. Schwefelwasserstoff würde Metalle (Kupfer, Blei) durch eine dunkle Fällung (a), salpetersaures Baryum würde schwefelsaures Kalium durch eine weifse Fällung (b), salpetersaures Silber ebenso Chlorkalium (c) anzeigen.

a. $Pb(NO^3)^2 + H^2S = PbS + 2HNO^3$

Pb(NO³)²	H²S	PbS	2HNO³
Salpetersaures Blei (Bleinitrat)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Schwefelblei (Bleisulfid)	Salpetersäure

b. *Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 b.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 5 c.*

Oesterreich. Pharm. Kalium nitricum.

(Kali nitricum depuratum. Nitrum depuratum. Nitras Potassae seu Lixiviae. Nitras Kalikus depuratus.)

Prüfung. Die prismatischen luftbeständigen Krystalle sind in 3 Teilen kalten, in $^4/_{10}$ Teilen siedenden Wassers löslich. Die Lösung darf auf Zusatz von salpetersaurem Silber nur wenig getrübt werden, aber keinen Niederschlag ausscheiden. Letzteres wäre bei einem gröfseren Gehalt von Chlorkalium der Fall.
Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 c.

Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit).

$$KNO^2 = O'' = N''' - O'' - K' = NO(OK).$$

Molekulargewicht = 85.

Darstellung. 1) Wird salpetersaures Kalium über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Sauerstoff und salpetrigsaures Kalium bleibt zurück.
Formel siehe bei den Eigenschaften des salpetersauren Kaliums Nr. 1.

2) Schmilzt man salpetersaures Kalium mit metallischem Blei, so bildet sich Bleioxyd und salpetrigsaures Kalium.

$$Pb + KNO^3 = PbO + KNO^2$$

Pb	KNO³	PbO	KNO²
Blei	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)	Bleioxyd	Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)

Eigenschaften. 1) Das salpetrigsaure Kalium stellt eine weifse Masse dar, die an feuchter Luft zerfliefst und beim Erhitzen auf Kohle verpufft.

$$4KNO^2 + 3C = 2K^2CO^3 + CO^2 + 2N^2$$

4KNO²	3C	2K²CO³	CO²	2N²
Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)	Kohlenstoff	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Stickstoff

2) Beim Kochen der wässerigen Lösung des salpetrigsauren Kaliums zerfällt dasselbe in salpetersaures Kalium, Kaliumhydroxyd und Stickoxyd.

$$3KNO^2 + H^2O = KNO^3 + 2KOH + 2NO$$

3KNO²	H²O	KNO³	2KOH	2NO
Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)	Wasser	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)	Kaliumhydroxyd	Stickoxyd

$2NO + O^2 — 2NO^2$ (O²: Sauerstoff der Luft; 2NO²: Stickstoffdioxyd)

3) Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen entwickelt das Salz rotgelbes Stickstoffdioxyd, indem die freiwerdende salpetrige Säure sogleich in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt, und letzteres Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und zu Stickstoffdioxyd wird.

Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 4 c.

4) Wird salpetrigsaures Kalium mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkaliumstärkekleister versetzt, so wird die Flüssigkeit sogleich blau, indem die frei werdende salpetrige Säure aus dem Jodkalium das Jod frei macht, das sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke vereinigt.

$2KNO^2$	+	$2H^2SO^4$	+	$2KJ$	=
Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)		Schwefelsäure		Jodkalium (Kaliumjodid)	

$2K^2SO^4$	+	J^2	+	$2H^2O$	+	$2NO$
Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Jod		Wasser		Stickoxyd

$O^2 — 2NO^2$

Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat).

$$KClO^3 = Cl'-O''-O''-O''-K' = ClO^2(OK).$$

Molekulargewicht = 122,5.

Darstellung. 1) Leitet man in heifse konzentrierte Kalilauge (Kaliumhydroxydlösung) Chlor ein, so bildet sich Chlorkalium und chlorsaures Kalium. Letzteres krystallisiert beim Erkalten der Lösung heraus.

$6KOH$	+	$3Cl^2$	=	$KClO^3$	+	$5KCl$	+	$3H^2O$
Kaliumhydroxyd (6 . 56)		Chlor (6 . 35,5)		Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat) (122,5)		Chlorkalium (Kaliumchlorid) (5 . 74,5)		Wasser

2) Sättigt man erhitzte Kalkmilch (Calciumhydroxyd) mit Chlorgas, so bildet sich chlorsaures Calcium und Chlorcalcium (a). Wird die Lösung mit Chlorkalium versetzt und konzentriert, so krystallisiert chlorsaures Kalium heraus und Chlorcalcium ist gelöst (b).

a.	$6Ca(OH)^2$	+	$6Cl^2$	=	$Ca(ClO^3)^2$	+	$5CaCl^2$	+	$6H^2O$
	Calciumhydroxyd		Chlor		Chlorsaures Calcium (Calciumchlorat)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Wasser

b.	$Ca(ClO^3)^2$	+	$2KCl$	=	$CaCl^2$	+	$2KClO^3$
	Chlorsaures Calcium (Calciumchlorat)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)

a. $Pb(NO^3)^2$ + H^2S = PbS + $2HNO^3$

$Pb(NO^3)^2$	H^2S	PbS	$2HNO^3$
Salpetersaures Blei (Bleinitrat)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Schwefelblei (Bleisulfid)	Salpetersäure

b. *Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 b.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 5 c.*

Oesterreich. Pharm. Kalium nitricum.
(Kali nitricum depuratum. Nitrum depuratum. Nitras Potassae seu Lixiviae. Nitras Kalikus depuratus.)

Prüfung. Die prismatischen luftbeständigen Krystalle sind in 3 Teilen kalten, in $^4/_{10}$ Teilen siedenden Wassers löslich. Die Lösung darf auf Zusatz von salpetersaurem Silber nur wenig getrübt werden, aber keinen Niederschlag ausscheiden. Letzteres wäre bei einem gröfseren Gehalt von Chlorkalium der Fall.
Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 c.

Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit).

$$KNO^2 = O'' = N''' - O'' - K' = NO(OK).$$

Molekulargewicht = 85.

Darstellung. 1) Wird salpetersaures Kalium über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Sauerstoff und salpetrigsaures Kalium bleibt zurück.

Formel siehe bei den Eigenschaften des salpetersauren Kaliums Nr. 1.

2) Schmilzt man salpetersaures Kalium mit metallischem Blei, so bildet sich Bleioxyd und salpetrigsaures Kalium.

Pb + KNO^3 = PbO + KNO^2

Pb	KNO^3	PbO	KNO^2
Blei	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)	Bleioxyd	Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)

Eigenschaften. 1) Das salpetrigsaure Kalium stellt eine weifse Masse dar, die an feuchter Luft zerfliefst und beim Erhitzen auf Kohle verpufft.

$4KNO^2$ + $3C$ = $2K^2CO^3$ + CO^2 + $2N^2$

$4KNO^2$	$3C$	$2K^2CO^3$	CO^2	$2N^2$
Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)	Kohlenstoff	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Stickstoff

2) Beim Kochen der wässerigen Lösung des salpetrigsauren Kaliums zerfällt dasselbe in salpetersaures Kalium, Kaliumhydroxyd und Stickoxyd.

$3KNO^2$ + H^2O = KNO^3 + $2KOH$ + $2NO$

$3KNO^2$	H^2O	KNO^3	$2KOH$	$2NO$
Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)	Wasser	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)	Kaliumhydroxyd	Stickoxyd

$2NO$ (Stickoxyd) | O^2 — $2NO^2$

O^2	$2NO^2$
Sauerstoff der Luft	Stickstoffdioxyd

3) Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen entwickelt das Salz rotgelbes Stickstoffdioxyd, indem die freiwerdende salpetrige Säure sogleich in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt, und letzteres Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und zu Stickstoffdioxyd wird.

Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 4 c.

4) Wird salpetrigsaures Kalium mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkaliumstärkekleister versetzt, so wird die Flüssigkeit sogleich blau, indem die frei werdende salpetrige Säure aus dem Jodkalium das Jod frei macht, das sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke vereinigt.

$$2KNO^2 + 2H^2SO^4 + 2KJ =$$

Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit) — Schwefelsäure — Jodkalium (Kaliumjodid)

$$2K^2SO^4 + J^2 + 2H^2O + 2NO$$

Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Jod — Wasser — Stickoxyd

$$O^2 — 2NO^2$$

Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat).

$$KClO^3 = Cl'-O''-O''-O''-K' = ClO^2(OK).$$

Molekulargewicht = 122,5.

Darstellung. 1) Leitet man in heifse konzentrierte Kalilauge (Kaliumhydroxydlösung) Chlor ein, so bildet sich Chlorkalium und chlorsaures Kalium. Letzteres krystallisiert beim Erkalten der Lösung heraus.

$$6KOH + 3Cl^2 = KClO^3 + 5KCl + 3H^2O$$

Kaliumhydroxyd (6 . 56) — Chlor (6 . 35,5) — Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat) (122,5) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) (5 . 74,5) — Wasser

2) Sättigt man erhitzte Kalkmilch (Calciumhydroxyd) mit Chlorgas, so bildet sich chlorsaures Calcium und Chlorcalcium (a). Wird die Lösung mit Chlorkalium versetzt und konzentriert, so krystallisiert chlorsaures Kalium heraus und Chlorcalcium ist gelöst (b).

a. $$6Ca(OH)^2 + 6Cl^2 = Ca(ClO^3)^2 + 5CaCl^2 + 6H^2O$$

Calciumhydroxyd — Chlor — Chlorsaures Calcium (Calciumchlorat) — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Wasser

b. $$Ca(ClO^3)^2 + 2KCl = CaCl^2 + 2KClO^3$$

Chlorsaures Calcium (Calciumchlorat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)

Eigenschaften. 1) Das chlorsaure Kalium stellt glänzende, wasserfreie, luftbeständige Krystallblättchen dar, die, über 350° erhitzt, sich zersetzen, indem Sauerstoff entweicht und Chlorkalium und überchlorsaures Kalium zurückbleibt (a); noch stärker erhitzt zerlegt sich auch das überchlorsaure Kalium in Chlorkalium und Sauerstoff (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Sauerstoff Nr. 5 a Seite 43.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 5 b.*

2) Wird chlorsaures Kalium oder dessen Lösung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird Chlor und Chlordioxydgas frei (a) und letzteres setzt sich mit der Chlorwasserstoffsäure um in Chlor und Wasser (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\substack{\text{Chlorsaures Kalium}\\ \text{(Kaliumchlorat)}}}{2KClO^3} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffchlorid)}}}{4HCl} =$$

$$\underset{\substack{\text{Chlorkalium}\\ \text{(Kaliumchlorid)}}}{2KCl} + \underset{\text{Chlordioxyd}}{2ClO^2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Chlordioxyd}}{2ClO^2} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffchlorid)}}}{8HCl} = \underset{\text{Chlor}}{5Cl^2} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$$

3) Wird chlorsaures Kalium mit mäfsig konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so wird Chlorsäure frei (a); diese zerfällt aber schon bei 40° in Ueberchlorsäure, Chlor Sauerstoff und Wasser (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\substack{\text{Chlorsaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumchlorat)}}}{KClO^3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Chlorsäure}}{HClO^3} + \underset{\substack{\text{Saures schwefel-}\\ \text{saures Kalium}\\ \text{(Kaliumhydrosulfat)}}}{KHSO^4}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Chlorsäure}}{3HClO^3} = \underset{\text{Ueberchlorsäure}}{HClO^4} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

4) Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, entwickelt sich gelbrotes Chlordioxydgas unter Bildung von überchlorsaurem und schwefelsaurem Kalium.

$$\underset{\substack{\text{Chlorsaures Kalium}\\ \text{(Kaliumchlorat)}}}{3KClO^3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} =$$

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumsulfat)}}}{K^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Ueberchlorsaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumperchlorat)}}}{KClO^4} + \underset{\text{Chlordioxyd}}{2ClO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

5) Das chlorsaure Kalium wirkt sehr energisch oxydierend. Mit leicht entzündlichen Stoffen, wie Schwefel, Kohle, Zucker etc. gerieben, wie auch beim Schlag explodiert es mit gröfster Heftigkeit.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Kalium chloricum.

1) Farblose, glänzende, blätterige oder tafelförmige, luftbeständige Krystalle, die in 16 Teilen kalten, in 3 Teilen siedenden Wassers und in 130 Teilen Weingeist löslich. Die wässerige Lösung mit Salzsäure erwärmt, färbt sich grüngelb und entwickelt reichlich Chlor, indem Chlordioxyd und Chlor frei wird (a) und ersteres mit Chlorwasserstoff in Chlor und Wasser zerfällt (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des chlorsauren Kaliums Nr. 2 a.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b.*

2) Mit überschüssiger Weinsäure gibt sie einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

$$KClO^3 + C^4H^6O^6 = KHC^4H^4O^6 + HClO^3$$

Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat) — Weinsäure — Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Chlorsäure

3) Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch oxalsaures Ammonium, noch durch salpetersaures Silber verändert werden. Metalle (Kupfer, Blei) würden durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall dunkel gefällt (a), Calciumverbindungen würden durch oxalsaures Ammonium als oxalsaures Calcium weifs gefällt (b), ebenso Chlorverbindungen durch salpetersaures Silber als Chlorsilber (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum boricum Nr. 4 a Seite 204.*

b. $$Ca(ClO^3)^2 + (NH^4)^2C^2O^4 + H^2O =$$

Chlorsaures Calcium (Calciumchlorat) — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat) — Wasser

$$CaC^2O^4, H^2O + 2(NH^4)ClO^3$$

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Chlorsaures Ammonium (Ammoniumchlorat)

c. *Formel siehe bei Prüfung von Kali caustic. fusum Nr. 5 c.*

4) Im bedeckten Tiegel geglüht, mufs das Salz einen weifsen, in Wasser löslichen Rückstand hinterlassen, der nicht alkalisch reagieren darf. Reines chlorsaures Kalium hinterläfst nach dem Glühen Chlorkalium (a). Ist salpetersaures Kalium zugegen, so bleibt Kaliumoxyd zurück (b); beim Behandeln mit Wasser entsteht Kaliumhydroxyd, das stark alkalisch reagiert (c).

a. *Formel siehe Darstellung von Sauerstoff Nr. 5 a und b Seite 43.*

b. $$4KNO^3 = 2K^2O + 2N^2 + 5O^2$$

Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Kaliumoxyd — Stickstoff — Sauerstoff

c. $$K^2O + H^2O = 2KOH$$

Kaliumoxyd — Wasser — Kaliumhydroxyd

Oesterr. Pharmac. Kalium chloricum.

(Kali chloricum. Kali oxymuriaticum. Kali muriaticum oxygenatum. Chloras Lixiviae seu Potassae seu Kalikus.)

Prüfung. Blättchen oder tafelförmige, rhomboidische Krystalle, die in ungefähr 16 Teilen kalten und 2 Teilen siedenden Wassers löslich sind. Mit verbrennlichen Substanzen verrieben, verpufft es beim Erwärmen oder infolge eines Schlages.

Unterchlorigsaures Kalium (Kaliumhypochlorit).

$$KClO = Cl' - O'' - K' = Cl(OK).$$

Molekulargewicht = 90,5.

Das unterchlorigsaure Kalium ist nur in Lösung bekannt und diese führt den Namen Eau de Javelle.

Darstellung. 1) Leitet man Chlor in verdünnte kalte Kalilauge (Kaliumhydroxyd), so erhält man eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalium und Chlorkalium.

$$2KOH + Cl^2 = KClO + KCl + H^2O$$

Kaliumhydroxyd, Chlor, Unterchlorigsaures Kalium (Kaliumhypochlorit), Chlorkalium (Kaliumchlorid), Wasser

2) Leitet man Chlor in eine kalte Lösung von kohlensaurem Kalium, so bildet sich unterchlorigsaures Kalium, Chlorkalium und saures kohlensaures Kalium (a). Wird das Einleiten von Chlor fortgesetzt, so wird auch das saure kohlensaure Kalium in Chlorkalium und unterchlorigsaures Kalium unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid verwandelt (b); auch das unterchlorigsaure Kalium wird teilweise zerlegt in unterchlorige Säure und Chlorkalium (c).

a. $$2K^2CO^3 + Cl^2 + H^2O =$$

Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat), Chlor, Wasser

$$KClO + KCl + 2KHCO^3$$

Unterchlorigsaures Kalium (Kaliumhypochlorit), Chlorkalium (Kaliumchlorid), Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat)

b. $$2KHCO^3 + Cl^2 =$$

Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat), Chlor

$$KClO + KCl + 2CO^2 + H^2O$$

Unterchlorigsaures Kalium (Kaliumhypochlorit), Chlorkalium (Kaliumchlorid), Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd), Wasser

c. $$KClO + Cl^2 + H^2O = KCl + 2HClO$$

Unterchlorigsaures Kalium (Kaliumhypochlorit), Chlor, Wasser, Chlorkalium (Kaliumchlorid), Unterchlorige Säure

3) Versetzt man eine Lösung von Chlorkalk (unterchlorigsaures Calcium und Chlorcalcium) so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium, als ein Niederschlag von kohlensaurem Calcium entsteht, so ist unterchlorigsaures Kalium und Chlorkalium in Lösung.

$$CaOCl^2 . H^2O + K^2CO^3 =$$

Chlorkalk, Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)

$$KClO + KCl + CaCO^3 + H^2O$$

Unterchlorigsaures Kalium (Kaliumhypochlorit) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Wasser

Eigenschaften. 1) Die Lösung des unterchlorigsauren Kaliums wirkt bleichend auf Pflanzenfarben, riecht chlorartig und wirkt oxydierend auf Metalle, Schwefel, Phosphor etc. Beim Erhitzen entsteht Chlorkalium und chlorsaures Kalium.

$$3KClO = 2KCl + KClO^3$$

Unterchlorigsaures Kalium (Kaliumhypochlorit) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)

2) Wird die Lösung mit einer verdünnten Oxysäure versetzt, so wird unterchlorige Säure frei und ein entsprechendes Kaliumsalz der Säure gebildet (a). Verdünnte Salzsäure macht daraus Chlor frei unter Bildung von Chlorkalium und Wasser (b).

a. $$2KClO + H^2SO^4 = 2HClO + K^2SO^4$$

Unterchlorigsaures Kalium (Kaliumhypochlorit) — Schwefelsäure — Unterchlorige Säure — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

b. $$KClO + 2HCl = KCl + Cl^2 + H^2O$$

Unterchlorigsaures Kalium (Kaliumhypochlorit) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Chlor — Wasser

Antimonsaure Salze des Kaliums.

Metantimonsaures Kalium $KSbO^3 = SbO\left\{\begin{matrix}O\\OK\end{matrix}\right.$

Pyroantimonsaures Kalium $K^4Sb^2O^7 = O\left\{\begin{matrix}SbO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.\\SbO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$

Saures pyroantimonsaures Kalium $K^2H^2Sb^2O^7 = O\left\{\begin{matrix}SbO\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.\\SbO\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$

Metantimonsaures Kalium (Kaliummetantimonat).

$$KSbO^3 = O'' = Sb^v \begin{matrix} \diagup O'' \\ \diagdown O'' - K' \end{matrix} = SbO\left\{\begin{matrix}O\\OK\end{matrix}\right.$$

Darstellung. Man schmilzt 1 Teil gepulvertes Antimon mit 4 Teilen salpetersaurem Kalium zusammen, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und kocht ihn längere Zeit mit Wasser. Es löst sich

metantimonsaures Kalium auf, das beim Verdampfen der Lösung als gummiartige Masse zurückbleibt.

Formel siehe bei Darstellung der Antimonsäure a Seite 186.

Pyroantimonsaures Kalium (Kaliumpyroantimonat).

$$K^4Sb^2O^7 = \begin{matrix} & & O''-K' \\ O''=Sb^v & \lt & O''-K' \\ & > & O'' \\ O''=Sb^v & \lt & O''-K' \\ & & O''-K' \end{matrix} = O\begin{cases} SbO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} \\ SbO\begin{cases}OK\\OK\end{cases}\end{cases}$$

Darstellung. Wird metantimonsaures Kalium mit überschüssigem Kaliumhydroxyd im Silbertiegel geschmolzen und der Rückstand mit wenig Wasser behandelt, so scheidet sich beim Verdunsten der Lösung pyroantimonsaures Kalium aus.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Pyroantimonsäure Nr. 2 a Seite 187.

Eigenschaften. 1) Die Lösung des pyroantimonsauren Kaliums wird durch viel Wasser zerlegt in sich ausscheidendes saures pyroantimonsaures Kalium und in Kaliumhydroxyd, das gelöst ist.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Pyroantimonsäure Nr. 2 b Seite 187.

2) Das saure pyroantimonsaure Kalium ist in Wasser schwer löslich. Die Lösung gibt mit Natriumsalzen einen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium und wird deshalb als Reagens auf Natriumsalze verwendet.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Pyroantimonsäure Nr. 4 a Seite 187.

Arsenigsaure Salze des Kaliums.

a. **Orthoarsenigsaure Salze.**

Neutrales arsenigsaures Kalium (Kaliumarsenit) $K^3AsO^3 = As\begin{cases}OK\\OK\\OK\end{cases}$

Einfach saures arsenigsaures Kalium (Dikaliumhydroarsenit) $K^2HAsO^3 = As\begin{cases}OK\\OK\\OH\end{cases}$

Zweifach saures arsenigsaures Kalium (Kaliumdihydroarsenit) $KH^2AsO^3 = As\begin{cases}OK\\OH\\OH\end{cases}$

b. **Metarsenigsaures Salz.**

Metarsenigsaures Kalium (Kaliummetarsenit) $KAsO^2 = AsO(OK)$.

Darstellung. Das neutrale arsenigsaure Kalium entsteht beim Auflösen von Arsenigsäureanhydrid in Kalilauge (a); das zweifach

saure arsenigsaure, sowie das metarsenigsaure Kalium beim Kochen von Arsenigsäureanhydrid mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium (b und c), das einfach saure arsenigsaure Kalium bei überschüssigem kohlensaurem Kalium (d).

a. *Formel siehe bei der Darstellung der arsenigsauren Salze a Seite 163.*

b. As^2O^3 (Arsenigsäureanhydrid (198)) + K^2CO^3 (Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138)) + $2H^2O$ (Wasser) =

$2KH^2AsO^3$ (Zweifach saures arsenigsaures Kalium (Kaliumdihydroarsenit)) + CO^2 (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd))

c. As^2O^3 (Arsenigsäureanhydrid (198)) + K^2CO^3 (Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138)) = $2KAsO^2$ (Metarsenigsaures Kalium (Kaliummetarsenit)) + CO^2 (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd))

d. As^2O^3 (Arsenigsäureanhydrid (198)) + $2K^2CO^3$ (Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (2 . 138)) + H^2O (Wasser) =

$2K^2HAsO^3$ (Einfach saures arsenigsaures Kalium (Dikaliumhydroarsenit)) + $2CO^2$ (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd))

Deutsche Pharmac. Liquor Kalii arsenicosi.

Darstellung. 1 Teil arsenige Säure und 1 Teil kohlensaures Kalium werden mit 1 Teil Wasser bis zur völligen Lösung gekocht, mit 40 Teilen Wasser vermischt und erkalten gelassen. Hierauf setze man 15 Teile Carmelitergeist und so viel Wasser hinzu, dafs das Gesamtgewicht 100 Teile beträgt.

Läfst man arsenige Säure und kohlensaures Kalium in äquivalenter Menge (198 Teile arsenige Säure und 138 Teile kohlensaures Kalium = 1 : 0,7) auf einander einwirken, so bildet sich metarsenigsaures Kalium (a) und zweifach saures arsenigsaures Kalium (b). Bei einem Ueberschufs von kohlensaurem Kalium, wie dieses bei obiger Vorschrift der Fall, entsteht auch einfach saures arsenigsaures Kalium (c). Der Liquor Kalii arsenicosi ist demnach eine Lösung von metarsenigsaurem Kalium mit einfach und zweifach saurem arsenigsaurem Kalium und überschüssigem kohlensaurem Kalium.

a. *Formel siehe oben bei Darstellung der arsenigsauren Salze des Kaliums c.*
b. *Formel siehe ebenda b.*
c. *Formel siehe ebenda d.*

Prüfung. 1) Klare, farblose*), stark alkalische Flüssigkeit, welche durch Ansäuren mit Salzsäure nicht gelb gefärbt oder gefällt wird. Wäre dieses der Fall, so hätte das zur Herstellung des Liquor verwendete Arsenigsäureanhydrid Dreifach Schwefelarsen enthalten, welch' letzteres beim Kochen mit kohlensaurem Kalium sich als metarsenigsaures und metasulfarsenigsaures Kalium gelöst hätte (a). Beim Ansäuren mit Salzsäure fällt alles Arsen als Dreifach Schwefelarsen heraus unter Bildung von Chlorkalium und Wasser (b).

---

*) Der Liquor ist anfangs trübe, wird etwas später klar und ist nicht immer farblos, sondern auch schwach rötlichgelb gefärbt.

a. $2As^2S^3 + 2K^2CO^3 = KAsO^2 + 3KAsS^2 + 2CO^2$

$2As^2S^3$	$2K^2CO^3$	$KAsO^2$	$3KAsS^2$	$2CO^2$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)	Metarsenigsaures Kalium (Kaliummetarsenit)	Metasulfarsenigsaures Kalium (Kaliummetasulfarsenit)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften von Dreifach Schwefelarsen Nr. 3 b Seite 177.*

2) Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung werde auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser reichlich gefällt, indem sich Dreifach Schwefelarsen abscheidet.

$$2KAsO^2 + 3H^2S + 2HCl = As^2S^3 + 2KCl + 4H^2O$$

$2KAsO^2$	$3H^2S$	$2HCl$
Metarsenigsaures Kalium (Kaliummetarsenit)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

As^2S^3	$2KCl$	$4H^2O$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)	Chlorkalium (Kaliumchlorid)	Wasser

3) 100 Teile des Liquor enthalten 1 Teil arsenige Säure. Zur Prüfung werden 5 gr des Liquors mit 20 gr Wasser vermischt, 1 gr saures kohlensaures Natrium und wenige Tropfen Stärkelösung hinzugefügt und dann so lange mit $^1/_{10}$ Normaljodlösung versetzt, bis ein weiterer Zusatz von 0,1 ccm Jodlösung die Flüssigkeit bleibend blau färbt.

Das Jod verwandelt das metarsenigsaure Kalium bei Gegenwart von überschüssigem saurem kohlensaurem Natrium in arsensaures Kalium und arsensaures Natrium unter Bildung von Jodnatrium und Wasser und Freiwerden von Kohlensäureanhydrid. Ist alle arsenige Säure oxydiert, so gibt das Jod mit dem Stärkemehl blaue Jodstärke.

$$6KAsO^2 + 24NaHCO^3 + 6J^2 = 2K^3AsO^4 + 4Na^3AsO^4 + 12NaJ + 24CO^2 + 12H^2O$$

$6KAsO^2$	$24NaHCO^3$	$6J^2$
Metarsenigsaures Kalium (Kaliummetarsenit) (entstanden aus $3As^2O^3 = 3.198$)	Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat)	Jod (12 . 127)

$2K^3AsO^4$	$4Na^3AsO^4$	$12NaJ$	$24CO^2$	$12H^2O$
Arsensaures Kalium (Kaliumarsenat)	Arsensaures Natrium (Natriumarsenat)	Jodnatrium (Natriumjodid)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

6 Moleküle metarsenigsaures Kalium sind entstanden aus 3 Molekülen Arsenigsäureanhydrid (= 3 . 198). Diese brauchen 12 Atome Jod zur Oxydation. 1 Atom Jod (= 127) vermag somit $^1/_4$ Molekül Arsenigsäureanhydrid $\left(\frac{198}{4} = 49{,}5\right)$ in Arsensäure überzuführen.

Die $^1/_{10}$ Normaljodlösung enthält 12,7 gr Jod in 1 Liter, 1 ccm enthält demnach 0,0127 gr Jod und entspricht 0,00495 gr Arsenigsäureanhydrid.

Der Gehalt des Liquors an Arsenigsäureanhydrid darf nicht weniger und nicht mehr betragen, als dafs 5 gr des Liquors 10 ccm der Jodlösung entfärben und 10,1 ccm der Jodlösung in denselben eine bleibende Bläuung hervorrufen. 10 ccm der Jodlösung entsprechen 0,0495 gr Arsenigsäureanhydrid. 10,1 ccm der Jodlösung entsprechen $10{,}1 \times 0{,}00495 = 0{,}04995$ gr Arsenigsäureanhydrid. 100 gr des Liquors müssen demnach $20 \times 0{,}0495 = 0{,}99$ gr Arsenigsäureanhydrid enthalten.

Oesterr. Pharmac. Solutio arsenicalis Fowleri.

Darstellung. 1 gr arsenige Säure und 1 gr kohlensaures Kalium verreibe und mische man und füge 60 gr Wasser hinzu; dann koche man bis zur

vollständigen Lösung der arsenigen Säure, lasse erkalten und verdünne mit so viel Wasser, dafs das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 90 gr betrage. (Siehe oben bei Darstellung von Liquor Kalii arsenicosi.)

Kieselsaure Salze des Kaliums (Kaliumsilicate).

Vorkommen. Die kieselsauren Salze des Kaliums sind Bestandteil vieler Mineralien, des Feldspaths und des schwer schmelzbaren böhmischen Glases.

Darstellung. Die Kieselsäure verbindet sich mit Kaliumoxyd in mehreren Verhältnissen. Werden gleiche Moleküle kohlensaures Kalium und Kieselerde (Kieselsäureanhydrid) zusammengeschmolzen, so bildet sich eine glasartige Masse von

Metakieselsaurem Kalium (Kaliummetasilicat).

$$K^2SiO^3 = O'' = Si''''\begin{matrix} \diagup O'' - K' \\ \diagdown O'' - K' \end{matrix} = SiO\begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$$

Dieselbe Verbindung entsteht bei Anwendung von überschüssigem kohlensaurem Kalium.

$$SiO^2 + K^2CO^3 = K^2SiO^3 + CO^2$$

SiO^2	+	K^2CO^3	=	K^2SiO^3	+	CO^2
Kieselsäure-anhydrid (Kieselerde)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Metakieselsaures Kalium (Kaliummetasilicat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

Eigenschaften. Das metakieselsaure Kalium zieht an der Luft Wasser und Kohlensäureanhydrid an, zerfliefst und verwandelt sich in kohlensaures Kalium und gallertartige Kieselsäure.

K^2SiO^3	+	$2H^2O$	+	CO^2	=	K^2CO^3	+	$Si(OH)^4$
Metakieselsaures Kalium (Kaliummetasilicat)		Wasser		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Gallertartige Kieselsäure (Siliciumsäure)

Wendet man beim Zusammenschmelzen auf 1 Molekül Kieselerde weniger als 1 Molekül kohlensaures Kalium an, so entstehen polykieselsaure Salze des Kaliums (siehe Polykieselsäure Seite 212).

Tetrakieselsaures Kalium (Kaliumtetrasilicat).

$$K^2Si^4O^9 = Si^4O^7(OK)^2$$

Die Lösung dieses Salzes führt den Namen Kaliwasserglas.

Darstellung. 15 Teile Quarzpulver (Kieselsäure) werden mit 10 Teilen kohlensaurem Kalium und 1 Teil Kohlenpulver geschmolzen. Es bildet sich tetrakieselsaures Kalium und Kohlensäureanhydrid entweicht, das teilweise durch den Kohlenstoff zu Kohlen-

oxyd reduziert wird. Der Rückstand wird mit siedendem Wasser behandelt, die Lösung filtriert und zur Syrupkonsistenz verdampft.

$4\,SiO^2$	+	K^2CO^3	=	$K^2Si^4O^9$	+	CO^2
Kieselsäure-anhydrid (Kieselerde)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Tetrakieselsaures Kalium (Kaliumtetrasilicat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

Man benützt das Wasserglas zum Anstreichen von Gegenständen, um sie mit einem firnissartigen Ueberzug zu versehen und so feuersicherer zu machen. Auch werden kalkreiche Steine damit getränkt, härter und verwittern weniger.

Jodsaures Kalium (Kaliumjodat).

$$KJO^3 = J'-O''-O''-O''-K' = JO^2(OK).$$

Molekulargewicht = 214.

Darstellung. Wird Jod in warmer Kalilauge gelöst, so bildet sich jodsaures Kalium und Jodkalium. Beim Eindampfen der Lösung krystallisiert ersteres Salz als schwerer löslich zuerst aus.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Jodsäure Nr. 2 a Seite 134.

Eigenschaften. 1) Das jodsaure Kalium stellt weifse, kleine Krystallwürfel dar, die bei höherer Temperatur Sauerstoff entwickeln unter Bildung von Jodkalium.

$2KJO^3$	=	$2KJ$	+	$3O^2$
Jodsaures Kalium (Kaliumjodat)		Jodkalium (Kaliumjodid)		Sauerstoff

2) Wird die Lösung des jodsauren Kaliums mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, so wird aus dem jodsauren Kalium die Jodsäure (a), aus dem Jodkalium Jodwasserstoff frei (b); Jodsäure und Jodwasserstoff zerlegen sich aber in freies Jod und Wasser (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Jodsäure Nr. 5 b Seite 135.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 5 a.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 5 c.*

3) Wird jodsaures Kalium mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, so macht die Schwefelsäure aus dem jodsauren Kalium die Jodsäure frei (a); zugleich wird Wasserstoff durch Einwirkung des Zinks auf verdünnte Schwefelsäure frei (b) und dieser setzt sich mit der Jodsäure um in Jod und Wasser (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Jodsäure Nr. 5 b Seite 135.*

b. *Formel siehe bei der Darstellung von Wasserstoff Nr. 4 a Seite 46.*

c.	$2HJO^3$	+	$5H^2$	=	J^2	+	$6H^2O$
	Jodsäure		Wasserstoff		Jod		Wasser

4) Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung des jodsauren Kaliums einen weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von jodsaurem Silber.

KJO^3	+	$AgNO^3$	=	$AgJO^3$	+	KNO^3
Jodsaures Kalium (Kaliumjodat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Jodsaures Silber (Silberjodat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

Bromsaures Kalium (Kaliumbromat).

$$KBrO^3 = Br' - O'' - O'' - O'' - K' = BrO^2(OK).$$

Molekulargewicht = 167.

Darstellung. 1) Wird Brom in warme Kalilauge eingetragen, so bildet sich bromsaures Kalium und Bromkalium; ersteres scheidet sich als schwer löslich beim Erkalten aus.

Formel siehe bei Darstellung der Bromsäure Nr. 2 a Seite 127.

2) Leitet man in eine alkalische Lösung von Bromkalium Chlor ein, so bildet sich bromsaures Kalium, das sich gröfstenteils ausscheidet, und Chlorkalium.

KBr	+	$6KOH$	+	$3Cl^2$	=
Bromkalium (Kaliumbromid)		Kaliumhydroxyd		Chlor	
$KBrO^3$	+	$6KCl$	+	$3H^2O$	
Bromsaures Kalium (Kaliumbromat)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Wasser	

Eigenschaften. 1) Das bromsaure Kalium stellt kleine, weifse Krystalle dar, die beim starken Erhitzen sich zersetzen in Sauerstoff und Bromkalium.

$2KBrO^3$	=	$2KBr$	+	$3O^2$
Bromsaures Kalium (Kaliumbromat)		Bromkalium (Kaliumbromid)		Sauerstoff

2) Konzentrierte Schwefelsäure macht aus bromsaurem Kalium die Bromsäure frei (a), die sich aber zersetzt in freies Brom, Sauerstoff und Wasser (b).

a.	$KBrO^3$	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	$HBrO^3$	
	Bromsaures Kalium (Kaliumbromat)		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)		Bromsäure	
b.	$4HBrO^3$	=	$2Br^2$	+	$2H^2O$	+	$5O^2$	
	Bromsäure		Brom		Wasser		Sauerstoff	

3) Zink und verdünnte Schwefelsäure machen aus bromsaurem Kalium Brom frei, indem sich die durch die Schwefelsäure freiwerdende Bromsäure (a) mit dem sich entwickelnden Wasserstoffgas (b) umsetzt in Brom und Wasser (c).

a. *Formel siehe oben Nr. 2 a.*

b. *Formel siehe bei Darstellung von Wasserstoffgas Nr. 4 a Seite 46.*

c.	$2HBrO^3$	+	$5H^2$	=	Br^2	+	$6H^2O$
	Bromsäure		Wasserstoff		Brom		Wasser

4) Kommt bromsaures Kalium mit Bromkalium und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so wird aus dem Bromkalium Bromwasserstoff (a) und aus dem bromsauren Kalium Bromsäure frei (b); Bromsäure und Bromwasserstoff zerlegen sich in Brom und Wasser (c).

a.	KBr	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HBr
	Bromkalium (Kaliumbromid)		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)		Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)

b. *Formel siehe oben Nr. 2 a.*

c.	$HBrO^3$	+	$5HBr$	=	$3Br^2$	+	$3H^2O$
	Bromsäure		Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)		Brom		Wasser

5) Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung des bromsauren Kaliums einen weifsen Niederschlag von bromsaurem Silber, der in Ammoniak löslich ist.

$KBrO^3$	+	$AgNO^3$	=	$AgBrO^3$	+	KNO^3
Bromsaures Kalium (Kaliumbromat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Bromsaures Silber (Silberbromat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

Haloidsalze des Kaliums.

Chlorkalium (Kaliumchlorid).

KCl.

Molekulargewicht = 74,5.

Vorkommen. Das Chlorkalium findet sich im Meerwasser neben Chlornatrium, in Salzsoolen, in der Pflanzenasche und im Abraumsalz von Stafsfurth, in welchem es mit Chlormagnesium und Wasser verbunden das Mineral Carnallit darstellt.

Bildung und Darstellung. 1) Wird chlorsaures Kalium geglüht, so wird Sauerstoff frei und Chlorkalium bleibt zurück.

$2KClO^3$	=	$2KCl$	+	$3O^2$
Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Sauerstoff

2) Wird Kaliumhydroxyd oder kohlensaures Kalium mit Salzsäure neutralisiert, so entsteht Chlorkalium, im ersteren Falle unter Bildung von Wasser (a), im letzteren unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid (b).

a.

KOH	+	HCl	=	KCl	+	H^2O
Kaliumhydroxyd (56)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (36,5)		Chlorkalium (Kaliumchlorid) (74,5)		Wasser

b.

K^2CO^3	+	$2HCl$	=	$2KCl$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5)		Chlorkalium (Kaliumchlorid) (2 . 74,5)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

3) Im grossen wird Chlorkalium aus Carnallit gewonnen, der zerkleinert, mit Wasser angerührt, überhitzten Wasserdämpfen ausgesetzt wird. Dadurch wird der Carnallit, der eine Verbindung von Chlorkalium und Chlormagnesium darstellt, in seine Bestandteile gespalten. Das Chlorkalium krystallisiert beim Verdampfen der Lösung als schwerer löslich heraus, das Chlormagnesium bleibt in Lösung. Das Chlorkalium wird durch Auswaschen und Umkrystallisieren gereinigt.

Eigenschaften. Das Chlorkalium bildet farblose, wasserhelle Würfel, die leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind. In der Glühhitze schmilzt es und verdampft. Mit Platinchlorid gibt es in Wasser schwerlösliches, in Weingeist unlösliches Kaliumplatinchlorid.

H^2PtCl^6	+	$2KCl$	=	K^2PtCl^6	+	$2HCl$
Wasserstoffplatinchlorid		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Kaliumplatinchlorid		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Jodkalium (Kaliumjodid).

KJ.

Molekulargewicht = 166.

Vorkommen. Jodkalium findet sich in der Asche von Seepflanzen (Kelp oder Varec), in geringer Menge im Meerwasser und einigen Mineralwässern.

Darstellung. 1) Neutralisiert man saures kohlensaures Kalium mit Jodwasserstoffsäure, so bildet sich Jodkalium und Kohlensäureanhydrid entweicht.

HJ	+	$KHCO^3$	=	KJ	+	CO^2	+	H^2O
Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid) (128)		Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat) (100)		Jodkalium (Kaliumjodid) (166)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

2) Wird Jod in Kaliumhydroxydlösung eingetragen, so bildet sich Jodkalium und jodsaures Kalium (a). Verdampft man die Flüssigkeit mit gepulverter Kohle zur Trockne und glüht gelinde, so wird das jodsaure Kalium durch die Kohle zu Jodkalium reduziert und Kohlen-

oxyd entweicht (b). Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung filtriert und zur Krystallisation gebracht.

a. $3J^2$	+	$6KOH$	=	$5KJ$	+	KJO^3	+	$3H^2O$
Jod (6 . 127)		Kaliumhydroxyd (6 . 56)		Jodkalium (Kaliumjodid) (5 . 166)		Jodsaures Kalium (Kaliumjodat) (214)		Wasser

b. KJO^3	+	$3C$	=	KJ	+	$3CO$
Jodsaures Kalium (Kaliumjodat) (214)		Kohlenstoff (3 . 12)		Jodkalium (Kaliumjodid) (166)		Kohlenoxyd

3) Man bringt Jod, Eisen und Wasser zusammen, wobei sich Eisenjodür bildet (a). Man filtriert das ungelöste Eisen ab und trägt in die Lösung Jod ein; es entsteht Eisenjodürjodid (b). Setzt man diese Lösung zu einer siedenden Lösung von saurem kohlensaurem Kalium, so scheidet sich Eisenhydroxyduloxyd aus, Kohlensäureanhydrid entweicht und Jodkalium ist in Lösung (c), die nach dem Filtrieren zur Krystallisation verdampft wird.

a. J^2	+	Fe	=	FeJ^2
Jod (2 . 127)		Eisen (56)		Eisenjodür (Ferrojodid) (310)

b. $3FeJ^2$	+	J^2	=	Fe^3J^8
Eisenjodür (Ferrojodid) (3 . 310)		Jod (2 . 127)		Eisenjodürjodid (1184)

c. Fe^3J^8	+	$8KHCO^3$	=	$Fe^3(OH)^8$	+	$8KJ$	+	$8CO^2$
Eisenjodürjodid (1184)		Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat) (8 . 100)		Eisenhydroxyduloxyd		Jodkalium (Kaliumjodid) (8 . 166)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

4) Man stellt Eisenjodürjodidlösung nach Nr. 3 dar (a), versetzt dieselbe mit Kalkmilch (Calciumhydroxyd), wobei sich lösliches Jodcalcium bildet und Eisenhydroxyduloxyd sich ausscheidet (b), leitet in die Lösung Kohlensäureanhydrid, um überschüssigen Kalk als kohlensaures Calcium zu fällen (c) und fügt dann zur filtrierten Jodcalciumlösung eine Lösung von schwefelsaurem Kalium. Es scheidet sich schwefelsaures Calcium ab und Jodkalium ist in Lösung (d), die zur Krystallisation gebracht wird.

a. *Formel siehe oben Nr. 3 a und b.*

b. Fe^3J^8	+	$4Ca(OH)^2$	=	$4CaJ^2$	+	$Fe^3(OH)^8$
Eisenjodürjodid		Calciumhydroxyd		Jodcalcium (Calciumjodid)		Eisenhydroxyduloxyd

c. $Ca(OH)^2$	+	CO^2	=	$CaCO^3$	+	H^2O
Calciumhydroxyd		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Wasser

d. $CaJ^2 + K^2SO^4 = CaSO^4 + 2KJ$

Jodcalcium (Calciumjodid) | Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) | Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat) | Jodkalium (Kaliumjodid)

5) Man trägt Jod in eine Lösung von Baryumhydroxyd; es bildet sich Jodbaryum und jodsaures Baryum (a). Man leitet in die Lösung Schwefelwasserstoffgas, wodurch das jodsaure Baryum zu Jodbaryum reduziert und Schwefel abgeschieden wird (b). Die filtrierte Lösung von Jodbaryum wird mit schwefelsaurem Kalium versetzt und gekocht. Es scheidet sich schwefelsaures Baryum aus und Jodkalium ist gelöst (c) und wird zur Krystallisation gebracht.

a. $6Ba(OH)^2 + 6J^2 = Ba(JO^3)^2 + 5BaJ^2 + 6H^2O$

Baryumhydroxyd | Jod | Jodsaures Baryum (Baryumjodat) | Jodbaryum (Baryumjodid) | Wasser

b. $Ba(JO^3)^2 + 6H^2S = BaJ^2 + 6H^2O + 3S^2$

Jodsaures Baryum (Baryumjodat) | Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) | Jodbaryum (Baryumjodid) | Wasser | Schwefel

c. $BaJ^2 + K^2SO^4 = BaSO^4 + 2KJ$

Jodbaryum (Baryumjodid) | Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) | Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) | Jodkalium (Kaliumjodid)

Eigenschaften. 1) Das Jodkalium bildet weifse, farblose Würfel von salzigem Geschmak, die in Wasser und in Weingeist löslich sind. Aus Jodkalium wird das Jod frei gemacht durch Chlorwasser unter Bildung von Chlorkalium (a), durch salpetrige Säure unter Bildung von Stickstoffoxyd, salpetrigsaurem Kalium und Wasser (b), durch konzentrierte Schwefelsäure unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid und saurem schwefelsaurem Kalium (c), durch Erhitzen mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure unter Bildung von Wasser, saurem schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Manganoxydul (d).

a. $2KJ + Cl^2 = 2KCl + J^2$

Jodkalium (Kaliumjodid) | Chlor | Chlorkalium (Kaliumchlorid) | Jod

b. $2KJ + 4HNO^2 =$

Jodkalium (Kaliumjodid) | Salpetrige Säure

$J^2 + 2NO + 2KNO^2 + 2H^2O$

Jod | Stickstoffoxyd | Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit) | Wasser

c. $2KJ + 3H^2SO^4 =$

Jodkalium (Kaliumjodid) | Schwefelsäure

$J^2 + 2KHSO^4 + SO^2 + 2H^2O$

Jod | Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) | Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) | Wasser

d. $2KJ + 3H^2SO^4 + MnO^2 =$

Jodkalium (Kaliumjodid) — Schwefelsäure — Mangansuperoxyd

$2KHSO^4 + MnSO^4 + J^2 + 2H^2O$

Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Jod — Wasser

2) Wird eine Lösung von Jodkalium mit Schwefelsäure angesäuert und mit Eisenchlorid erwärmt, so bildet sich Eisenchlorür, Chlorwasserstoff und saures schwefelsaures Kalium, und Jod wird frei.

$$2KJ + 2H^2SO^4 + Fe^2Cl^6 =$$

Jodkalium (Kaliumjodid) — Schwefelsäure — Eisenchlorid (Ferrichlorid)

$$2FeCl^2 + 2HCl + 2KHSO^4 + J^2$$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Jod

3) Wird Jodkaliumlösung mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium erwärmt, so entsteht jodsaures Kalium und Kaliumhydroxyd, und Mangansuperoxyd scheidet sich aus.

$$KJ + K^2Mn^2O^8 + H^2O =$$

Jodkalium (Kaliumjodid) — Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Wasser

$$KJO^3 + 2KOH + 2MnO^2$$

Jodsaures Kalium (Kaliumjodat) — Kaliumhydroxyd — Mangansuperoxyd

4) In der wässerigen Jodkaliumlösung erzeugt salpetersaures Silber einen weifsen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag von Jodsilber (a); essigsaures Blei fällt gelbes Jodblei (b); Quecksilberchlorid erzeugt einen scharlachroten Niederschlag von Quecksilberjodid (c).

a. $KJ + AgNO^3 = AgJ + KNO^3$

Jodkalium (Kaliumjodid) (166) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170) — Jodsilber (Silberjodid) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

b. $2KJ + Pb(C^2H^3O^2)^2 = PbJ^2 + 2KC^2H^3O^2$

Jodkalium (Kaliumjodid) — Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Jodblei (Bleijodid) — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

c. $2KJ + HgCl^2 = HgJ^2 + 2KCl$

Jodkalium (Kaliumjodid) — Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Quecksilberjodid (Mercurijodid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Kalium jodatum.**

1) Weifse, würfelförmige, an der Luft nicht feucht werdende Krystalle von scharf salzigem und hinterher bitterem Geschmack, in 0,75 Teilen Wasser, in 12 Teilen Weingeist löslich. Die wässerige Lösung mit wenig Chlorwasser versetzt und mit Chloroform geschüttelt, färbt letzteres violett, indem sich das durch das

Chlor ausgeschiedene Jod in Chloroform löst (a). Ein Ueberschufs von Chlor ist zu vermeiden, indem sich Jodchlorür bilden würde (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Jodkaliums Nr. 1 a.*

b.	J^2	+	Cl^2	=	$2JCl$
	Jod		Chlor		Jodchlorür

2) Mit überschüssiger Weinsäure versetzt gibt die wässerige Lösung des Jodkaliums nach einigem Stehen einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

KJ	+	$C^4H^6O^6$	=	$KHC^4H^4O^6$	+	HJ
Jodkalium (Kaliumjodid)		Weinsäure		Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

3) Am Oehre des Platindrahtes erhitzt mufs das Salz die Flamme von Anfang an violett färben. Entsteht anfangs eine gelbe Färbung, so sind Natriumverbindungen zugegen.

4) Einige Bruchstücke, auf befeuchtetes rotes Lakmuspapier gelegt, dürfen letzteres nicht sogleich violettblau färben, was die Gegenwart von kohlensaurem Kalium anzeigen würde.

5) Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Eine dunkle Färbung oder Fällung würde Metalle (Eisen) anzeigen.

FeJ^2	+	H^2S	=	FeS	+	$2HJ$
Eisenjodür (Ferrojodid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefeleisen (Eisensulfür)		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

6) Die wässerige Lösung werde mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, auf Zusatz von Stärkelösung nicht sofort gebläut. Die Schwefelsäure setzt sich mit Jodkalium um in Jodwasserstoff und saures schwefelsaures Kalium (a). Ist jodsaures Kalium zugegen, so wird auch Jodsäure freigemacht (b). Jodsäure und Jodwasserstoff zersetzen sich in freies Jod und Wasser (c). Das Jod bläut die Stärke unter Bildung von Jodstärke.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Jodsäure Nr. 5 a Seite 135.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 5 b.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 5 c.*

7) Veranlafst man mittels Zink und Salzsäure eine lebhafte Wasserstoffgasentwicklung (a) und fügt dann die mit Stärkelösung versetzte Auflösung von Jodkalium hinzu, so darf sich diese nicht bläuen. Würde dieses der Fall sein, so würde dieses salpetersaures Kalium anzeigen. Das salpetersaure Kalium wird nämlich durch den Wasserstoff in statu nascendi zu salpetrigsaurem Kalium reduziert und letzteres setzt sich mit der Chlorwasserstoffsäure um in Chlorkalium und salpetrige Säure (b), welche aus dem Jodkalium Jod frei macht unter Bildung von Stickstoffoxyd, salpetrigsaurem Kalium und Wasser (c). Das freie Jod verbindet sich mit der Stärke zur blauen Jodstärke. Auch jodsaures Kalium bewirkt eine Bläuung der Flüssigkeit, indem durch die Salzsäure Jodsäure freigemacht (d) und diese durch den Wasserstoff zu Jod reduziert wird unter Bildung von Wasser (e).

a.	Zn	+	$2HCl$	=	$ZnCl^2$	+	H^2
	Zink		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorzink (Zinkchlorid)		Wasserstoff

b. KNO^3	+	HCl	+	H^2	=	KCl	+	HNO^2	+	H^2O
Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Chlorwasserstoff (Wassertoffchlorid)		Wasserstoff		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Salpetrige Säure		Wasser

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Jodkaliums Nr. 1 b.*

d. KJO^3 + HCl = KCl + HJO^3

Jodsaures Kalium (Kaliumjodat) | Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) | Chlorkalium (Kaliumchlorid) | Jodsäure

e. $2HJO^3$ + $5H^2$ = J^2 + $6H^2O$

Jodsäure | Wasserstoff | Jod | Wasser

8) 20 ccm der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 10 Tropfen der salpetersauren Baryumlösung nach 5 Minuten nicht getrübt werden. Eine frühere Trübung zeigt einen zu großen Gehalt an schwefelsaurem Kalium an.

Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 b.

9) Die wässerige Lösung mit einem Körnchen schwefelsaurem Eisenoxydul und einem Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge gelinde erwärmt, darf sich nicht blau färben, wenn man dieselbe mit Salzsäure übersättigt. Das schwefelsaure Eisenoxydul und das Eisenchlorid werden durch die Natronlauge (Natriumhydroxydlösung) als Eisenhydroxyduloxyd gefällt (a). Ist Cyankalium zugegen, so setzt sich dieses mit dem schwefelsauren Eisenoxydul um in Ferrocyankalium und schwefelsaures Kalium (b). Wird mit Salzsäure übersättigt, so löst sich das Eisenhydroxyduloxyd als Eisenchlorür und Eisenchlorid (c), und letzteres gibt mit Ferrocyankalium einen blauen Niederschlag von Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) (d).

a. $FeSO^4$ + Fe^2Cl^6 + $8NaOH$ =

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) | Eisenchlorid (Ferrichlorid) | Natriumhydroxyd

$Fe^3O^4 . 4H^2O$ + Na^2SO^4 + $6NaCl$

Eisenhydroxyduloxyd | Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) | Chlornatrium (Natriumchlorid)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium carbonicum Nr. 5 b.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 5 c.*
d. *Formel siehe ebenda Nr. 5 d.*

10) Werden 0,2 gr Jodkalium in 2 ccm Ammoniak gelöst, unter Umschütteln mit 13 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung versetzt, so wird in Ammoniak unlösliches Jodsilber gefällt (a). 1 Molekül salpetersaures Silber (= 170) vermag 1 Molekül Jodkalium (= 166) zu fällen. 1 ccm der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung enthält 0,017 gr salpetersaures Silber und vermag 0,0166 gr Jodkalium, 13 ccm des ersteren daher 13 × 0,0166 = 0,215 gr Jodkalium zu fällen.

Enthält das Präparat Chlorkalium oder Bromkalium, so setzt sich dieses mit dem salpetersauren Silber um in Chlorsilber oder Bromsilber (b), die aber in Ammoniak gelöst bleiben. Wird das Jodsilber abfiltriert und das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt, wobei sich salpetersaures Ammonium bildet (c), so scheidet sich das Chlorsilber und Bromsilber, weil in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aus. Die Flüssigkeit darf sich innerhalb 10 Minuten nicht bis zur Undurchsichtigkeit trüben.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Jodkaliums Nr. 4 a.*

b. KCl + KBr + $2AgNO^3$ =

Chlorkalium (Kaliumchlorid) | Bromkalium (Kaliumbromid) | Salpetersaures Silber (Silbernitrat)

$AgCl$ + $AgBr$ + $2KNO^3$

Chlorsilber (Silberchlorid) | Bromsilber (Silberbromid) | Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

c. NH^3 + HNO^3 = $(NH^4)NO^3$

Ammoniak | Salpetersäure | Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

Oesterr. Pharmac. Kalium jodatum.

(Kali hydrojodinicum seu hydrojodicum. Hydrojodus Lixiviae. Joduretum Potassae. Potassii Jodidum.)

Prüfung. 1) Die würfelförmigen, farb- und geruchlosen, luftbeständigen Krystalle lösen sich in $^3/_4$ Teilen kalten Wassers, in 6 Teilen Weingeist von 90 Prozent. Die wässerige Lösung soll, mit Chlorbaryum versetzt, kaum getrübt werden. Es würde dieses schwefelsaures oder kohlensaures Kalium anzeigen durch einen Niederschlag von schwefelsaurem oder kohlensaurem Baryum.

K^2SO^4	+	$BaCl^2$	=	$BaSO^4$	+	$2KCl$
Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

2) Wird die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, so entstehe ein Niederschlag von Jodsilber (a). Ist Chlorkalium oder Bromkalium zugegen, so wird auch Chlorsilber und Bromsilber gefällt (b). Wird der Niederschlag mit Ammoniak geschüttelt, so löst sich nur Chlor- und Bromsilber, und diese scheiden sich aus dem Filtrat auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure (c) wieder aus. Es darf eine Trübung, aber kein Niederschlag erfolgen.

a. b. c. } *Formel siehe bei Prüfung von Kalium jodatum (Deutsche Pharmac.) Nr. 10 a, b und c.*

Bromkalium (Kaliumbromid).

KBr.

Molekulargewicht = 119,1.

Vorkommen. Es findet sich im Meerwasser und einigen Mineralwässern, wie in der Kreuznacher Soole und in der Adelheidsquelle.

Darstellung. 1) Man übergiefst Eisenfeile mit Wasser und fügt allmählich Brom zu, wobei sich Eisenbromür bildet (a). Setzt man nun saures kohlensaures Kalium bis zur schwach alkalischen Reaktion zu, so scheidet sich kohlensaures Eisenoxydul aus und Bromkalium ist in Lösung (b). Kocht man die Flüssigkeit einige Zeit, so verwandelt sich das kohlensaure Eisenoxydul in Eisenoxyduloxyd und Kohlensäureanhydrid entweicht (c). Nach dem Filtrieren wird das Bromkalium durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

a.	Fe	+	Br^2	=	$FeBr^2$
	Eisen (56)		Brom (2 . 80)		Eisenbromür (Ferrobromid) (216)

b.	$FeBr^2$	+	$2KHCO^3$	=
	Eisenbromür (Ferrobromid) (216)		Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat) (2 . 100)	

$2KBr$	+	$FeCO^3$	+	CO^2	+	H^2O
Bromkalium (Kaliumbromid) (2 . 119,1)		Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrocarbonat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

c. $6FeCO_3 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 6CO_2$

$6FeCO_3$	O_2	$2Fe_3O_4$	$6CO_2$
Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrocarbonat)	Sauerstoff	Eisenoxyduloxyd	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

2) Trägt man Brom in erwärmte verdünnte Kalilauge ein, so bildet sich Bromkalium und bromsaures Kalium (a). Die Lösung wird mit gepulverter Holzkohle zur Trockne verdampft und gelinde geglüht, wodurch das bromsaure Kalium in Bromkalium verwandelt wird, und Kohlenoxyd entweicht (b). Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtriert und zur Krystallisation verdampft.

a. $6KOH + 3Br_2 = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$

$6KOH$	$3Br_2$	$5KBr$	$KBrO_3$	$3H_2O$
Kaliumhydroxyd (6 . 56)	Brom (6 . 80)	Bromkalium (Kaliumbromid) (5 . 119,1)	Bromsaures Kalium (Kaliumbromat) (167)	Wasser

b. $KBrO_3 + 3C = KBr + 3CO$

$KBrO_3$	$3C$	KBr	$3CO$
Bromsaures Kalium (Kaliumbromat) (167)	Kohlenstoff	Bromkalium (Kaliumbromid) (119,1)	Kohlenoxyd

3) Tropft man Brom langsam auf Phosphor, der sich unter Wasser befindet, so bildet sich Bromwasserstoff und Phosphorsäure (a). Versetzt man die Flüssigkeit mit Kalkmilch (Calciumhydroxyd) bis zur schwach alkalischen Reaktion, so fällt phosphorsaures Calcium nieder und Bromcalcium ist in Lösung (b). Das Filtrat versetze man mit saurem kohlensaurem Kalium, wobei Bromkalium sich löst, kohlensaures Calcium sich ausscheidet und Kohlensäureanhydrid entweicht (c). Nach dem Filtrieren wird das Bromkalium zur Krystallisation gebracht.

a. $P_2 + 5Br_2 + 8H_2O = 10HBr + 2H_3PO_4$

P_2	$5Br_2$	$8H_2O$	$10HBr$	$2H_3PO_4$
Phosphor (2 . 31)	Brom (10 . 80)	Wasser	Bromwasserstoff (Wasserstoff-bromid) (10 . 81)	Phosphorsäure

b. $10HBr + 2H_3PO_4 + 8Ca(OH)_2 = 5CaBr_2 + Ca_3(PO_4)_2 + 16H_2O$

$10HBr$	$2H_3PO_4$	$8Ca(OH)_2$
Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid) (10 . 81)	Phosphorsäure	Calciumhydroxyd (8 . 74)

$5CaBr_2$	$Ca_3(PO_4)_2$	$16H_2O$
Bromcalcium (Calciumbromid) (5 . 200)	Phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)	Wasser

c. $CaBr_2 + 2KHCO_3 = 2KBr + CaCO_3 + CO_2 + H_2O$

$CaBr_2$	$2KHCO_3$
Bromcalcium (Calciumbromid) (200)	Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat) (2 . 100)

$2KBr$	$CaCO_3$	CO_2	H_2O
Bromkalium (Kaliumbromid) (2 . 119,1)	Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

Eigenschaften. 1) Das Bromkalium stellt luftbeständige, farblose Würfel dar von stark salzigem Geschmack; in Wasser ist es leicht, in Weingeist schwer löslich. Chlorwasser macht aus dem Bromkalium Brom frei unter Bildung von Chlorkalium (a); ein Ueberschufs von Chlor ist zu vermeiden, indem sich dieses mit dem ausgeschiedenen Brom zu farblosem Chlorbrom vereinigt (b).

a. $2KBr + Cl^2 = 2KCl + Br^2$
Bromkalium (Kaliumbromid) — Chlor — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Brom

b. $Br^2 + Cl^2 = 2BrCl$
Brom — Chlor — Chlorbrom (Bromchlorür)

2) Wird Bromkalium mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, so wird Brom frei und es entsteht schwefelsaures Manganoxydul, saures schwefelsaures Kalium und Wasser.

$2KBr + MnO^2 + 3H^2SO^4 =$
Bromkalium (Kaliumbromid) — Mangansuperoxyd — Schwefelsäure

$Br^2 + 2KHSO^4 + MnSO^4 + 2H^2O$
Brom — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Wasser

3) Konzentrierte Schwefelsäure macht aus Bromkalium zuerst Bromwasserstoffsäure frei (a); diese reduziert die Schwefelsäure zu Schwefligsäureanhydrid unter Freiwerden von Brom (b).

a. $2KBr + H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2HBr$
Bromkalium (Kaliumbromid) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)

b. $2HBr + H^2SO^4 = Br^2 + SO^2 + 2H^2O$
Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid) — Schwefelsäure — Brom — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser

4) Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Bromkalium, indem saures schwefelsaures Kalium und Bromwasserstoff entsteht (a). Ist zugleich bromsaures Kalium zugegen, so wird auch Bromsäure frei (b), die sich mit dem Bromwasserstoff umsetzt in Brom und Wasser (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des bromsauren Kaliums Nr. 4 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 a.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 4 c.*

5) Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung des Bromkaliums einen gelben Niederschlag von Bromsilber (a), der schwierig in Ammoniak löslich ist. Quecksilberchlorid fällt weifses Quecksilberbromid (b). Durch Eisenchlorid und durch übermangansaures Kalium

erleidet Bromkalium zum Unterschied von Jodkalium selbst beim Erwärmen keine Veränderung.

a.	KBr	+	$AgNO^3$	=	AgBr	+	KNO^3
	Bromkalium (Kaliumbromid) (119,1)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170)		Bromsilber (Silberbromid)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)
b.	$HgCl^2$	+	2KBr	=	$HgBr^2$	+	2KCl
	Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Bromkalium (Kaliumbromid)		Quecksilberbromid (Mercuribromid)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von Kalium bromatum.

1) Weifse, würfelförmige, glänzende, luftbeständige, in 2 Teilen Wasser oder 200 Teilen Weingeist lösliche Krystalle. Die wässerige Lösung, mit wenig Chlorwasser versetzt und mit Aether oder Chloroform geschüttelt, färbt letztere rotgelb, indem sich das durch das Chlor freigemachte Brom darin löst.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Bromkaliums Nr. 1 a.

2) Die wässerige Lösung gibt mit überschüssiger Weinsäure vermischt nach einigem Stehen einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

KBr	+	$C^4H^6O^6$	=	$KHC^4H^4O^6$	+	HBr
Bromkalium (Kaliumbromid)		Weinsäure		Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)		Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)

3) Am Oehre des Platindrahtes mufs das Salz vom Beginn an die Flamme violett färben. Eine sogleich auftretende gelbe Flamme würde Natriumverbindungen anzeigen.

4) Zerriebenes Bromkalium, auf weifsem Porzellan ausgebreitet, darf sich nicht sofort gelb färben, wenn ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure dazu gebracht wird. Die Schwefelsäure macht aus dem Bromkalium Bromwasserstoff frei (a). Ist zugleich bromsaures Kalium zugegen, so wird auch Bromsäure frei (b). Diese setzt sich mit dem Bromwasserstoff um in Brom und Wasser (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des bromsauren Kaliums Nr. 4 a.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 a.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 4 c.*

5) Einige Bruchstücke desselben, auf befeuchtetes rotes Lakmuspapier gelegt, dürfen die berührten Stellen nicht sogleich violettblau färben, was der Fall wäre, wenn kohlensaures Kalium vorhanden.

6) Die Lösung von 1 gr des Salzes in 10 ccm Wasser färbe nach Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung hinzugefügtes Chloroform nicht violett. Ist Jodkalium zugegen, so macht Eisenchlorid aus diesem Jod frei unter Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium. Das Jod löst sich in Chloroform mit violetter Farbe auf.

2KJ	+	Fe^2Cl^6	=	J^2	+	$2FeCl^2$	+	2KCl
Jodkalium (Kaliumjodid)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Jod		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

7) 20 gr der Lösung (1 = 20) mit 4 Tropfen salpetersaurer Baryumlösung vermischt, dürfen nicht getrübt werden. Schwefelsaures Kalium würde einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum erzeugen.

Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 b.

8) 10 ccm einer wässerigen Lösung, welche 3 gr des scharf getrockneten Salzes in 100 ccm Wasser enthält, dürfen, nach Zusatz von einigen Tropfen chromsaurer Kaliumlösung, bis zur bleibenden Rötung nicht mehr als 25,6 ccm der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung verbrauchen.

Wird die Bromkaliumlösung mit salpetersaurem Silber versetzt, so scheidet sich zuerst Bromsilber aus (a). Bei weiterem Zusatz von Silberlösung wird aus dem chromsauren Kalium rotes chromsaures Silber gefällt (b). Dieses wird aber, so lange noch unzersetztes Bromkalium vorhanden, sogleich zersetzt, indem sich chromsaures Kalium und Bromsilber bildet (c). Ist alles Brom an das Silber gebunden, so bleibt das chromsaure Silber unzersetzt und die Flüssigkeit beim Umrühren rot. Enthält die Lösung zugleich Chlorkalium, so wird auch Chlorsilber gefällt (d). Da aber Chlorkalium viel mehr salpetersaures Silber zur Fällung bedarf als das Bromkalium, so zeigt ein Mehrbedarf als 25,6 ccm Silberlösung an, dafs das Bromkalium mehr als 2,8 % Chlorkalium enthält.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Bromkaliums Nr. 5 a.*

b. K^2CrO^4	+	$2AgNO^3$	=	Ag^2CrO^4	+	$2KNO^3$
Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chromsaures Silber (Silberchromat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)
c. Ag^2CrO^4	+	$2KBr$	=	K^2CrO^4	+	$2AgBr$
Chromsaures Silber (Silberchromat)		Bromkalium (Kaliumbromid)		Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)		Bromsilber (Silberbromid)
d. KCl	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	KNO^3
Chlorkalium (Kaliumchlorid) (74,6)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

1 Molekül Bromkalium (= 119,1) wird durch 1 Molekül salpetersaures Silber (= 170) gefällt. 1 Molekül Chlorkalium (= 74,6) braucht ebenfalls 1 Molekül salpetersaures Silber (= 170) zur Fällung. 1 ccm der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung enthält 0,017 gr salpetersaures Silber und vermag 0,01191 gr Bromkalium und 0,00746 gr Chlorkalium zu fällen.

10 ccm obiger Bromkaliumlösung enthalten 0,3 gr Bromkalium gelöst. Diese bedürfen zur Fällung:

KBr		ccm $AgNO^3$		KBr		
0,01191	:	1	=	0,3	:	x

x = 25,18 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

Die Pharmacopoe gestattet aber einen kleinen Gehalt an Chlorkalium und läfst deshalb 25,6 ccm Silberlösung zur Fällung zu, also 0,42 ccm mehr. Man findet die Menge der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung, welche zur Fällung von Chlorkalium verwendet wurde, durch folgende Gleichung:

Die Differenz der Aequivalentgewichte des Bromkaliums und Chlorkaliums (119,1—74,6 = 44,5) verhält sich zum Aequivalentgewicht des Bromkaliums (119,1), wie der Mehrverbrauch der Silberlösung als 25,18 ccm zu x.

Wurden also 0,42 ccm mehr Silberlösung zur Fällung gebraucht, so berechnet sich die zur Fällung von Chlorkalium verwendete Silberlösung:

Differenz		KBr		ccm $AgNO^3$		
44,5	:	119,1	=	0,42	:	x

x = 1,12 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

25,6—1,12 = 24,48 ccm der Silberlösung wurden daher zur Fällung von Bromkalium verwendet.

1,12 ccm Silberlösung vermögen 1,12 × 0,00746 = 0,00835 gr Chlorkalium und
24,48 ccm Silberlösung „ 24,48 × 0,01191 = 0,29155 gr Bromkalium zu fällen.

0,3 gr des Präparates bestehen in diesem Falle aus

0,00835 gr Chlorkalium und
0,29155 gr Bromkalium
0,29990 gr.

Daraus berechnet sich die prozentische Zusammensetzung zu 2,78 Teile Chlorkalium und 97,18 Teile Bromkalium.

Oesterr. Pharmac. Kalium bromatum.

(Brometum potassicum. Bromas potassae. Potassii Bromidum.)

Prüfung. 1) Die würfelförmigen, farblosen, geruchlosen Krystalle von salzig stechendem Geschmacke sind in Wasser leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich. Die wässerige Lösung nimmt auf Zusatz von Chlorwasser eine rotbraune Farbe an, indem Brom frei wird, das beim Schütteln mit einigen Tropfen Chloroform von diesem gelöst wird; die wässerige Lösung bleibt farblos zurück.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Bromkaliums Nr. 1 a.

2) Die wässerige Auflösung darf durch Zusatz von Chlorbaryum kaum getrübt werden. Schwefelsaures Kalium würde damit einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum geben.

Formel siehe bei Prüfung von Kalium jodatum (Oesterr. Pharmac.) Nr. 1.

3) Wird 1 gr Bromkalium mit 1,42 gr geschmolzenem salpetersaurem Silber gemischt, so entsteht ein Niederschlag von Bromsilber.

KBr	+	$AgNO^3$	=	$AgBr$	+	KNO^3
Bromkalium (Kaliumbromid) (119,1)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170)		Bromsilber (Silberbromid)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

119,1 Teile Bromkalium brauchen 170 Teile salpetersaures Silber zur Fällung, demnach gebraucht 1 gr Bromkalium:

$$\begin{array}{ccccccc} KBr & & AgNO^3 & & KBr & & \\ 119{,}1 & : & 170 & = & 1 & : & x \end{array}$$
$$x = 1{,}42 \text{ gr salpetersaures Silber.}$$

Ist Chlor- oder Jodkalium zugegen, so werden diese ebenfalls als Chlor- oder Jodsilber gefällt.

KCl	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	KNO^3
Chlorkalium (Kaliumchlorid) (74,62)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)
KJ	+	$AgNO^3$	=	AgJ	+	KNO^3
Jodkalium (Kaliumjodid) (166)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170)		Jodsilber (Silberjodid)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

1 gr Chlorkalium bedarf demnach zur Fällung:

$$\begin{array}{ccccccc} KCl & & AgNO^3 & & KBr & & \\ 74{,}62 & : & 170 & = & 1 & : & x \end{array}$$
$$x = 2{,}78 \text{ gr salpetersaures Silber.}$$

1 gr Jodkalium dagegen braucht zur Fällung:

$$\begin{array}{ccccccc} KJ & & AgNO^3 & & KJ & & \\ 166 & : & 170 & = & 1 & : & x \end{array}$$
$$x = 1{,}02 \text{ gr salpetersaures Silber.}$$

Ist daher Chlorkalium dem Bromkalium beigemengt, so wird obige Menge salpetersaures Silber (1,42) zur Fällung nicht hinreichen und man wird im Filtrate durch salpetersaures Silber noch weiter einen Niederschlag erhalten.

Ist Jodkalium zugegen, so wird obige Menge salpetersaures Silber im Ueberschufs vorhanden sein und man wird durch Chlorwasserstoffsäure im Filtrat einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber erhalten.

Fluorkalium (Kaliumfluorid).

KFl.

Molekulargewicht = 58.

Darstellung. Wird Fluorwasserstoffsäure in einem Platin- oder Silbertiegel mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, so bildet sich Fluorkalium und Wasser.

HFl	+	KOH	=	KFl	+	H^2O
Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid)		Kaliumhydroxyd		Fluorkalium (Kaliumfluorid)		Wasser

Eigenschaften. Das Fluorkalium stellt farblose Krystalle dar, die an der Luft rasch zerfliefsen. Mit Schwefelsäure erhitzt entwickeln sie Fluorwasserstoffgas.

KFl	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HFl
Fluorkalium (Kaliumfluorid)		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)		Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid)

Cyankalium (Kaliumcyanid).

$$KCN = K' - C^{IV} \equiv N''' = KCy.$$

Molekulargewicht = 65.

Darstellung. 1) Werden stickstoffhaltige organische Substanzen mit kohlensaurem Kalium geglüht, so bildet sich Cyankalium und Kohlenoxyd entweicht.

K^2CO^3	+	C^4	+	N^2	=	2KCN	+	3CO
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlenstoff		Stickstoff		Cyankalium (Kaliumcyanid)		Kohlenoxyd

2) Leitet man in eine weingeistige Lösung von Kaliumhydroxyd Cyanwasserstoffsäure, so scheidet sich Cyankalium, als schwer löslich in Weingeist, aus.

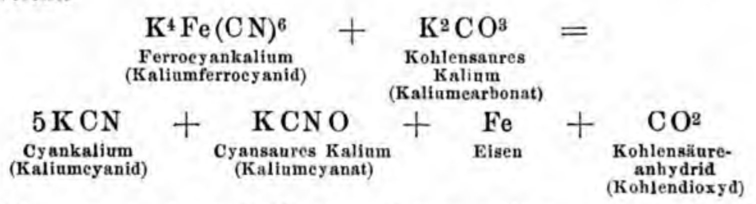
HCN	+	KOH	=	KCN	+	H^2O
Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)		Kaliumhydroxyd		Cyankalium (Kaliumcyanid)		Wasser

3) Wird Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) geschmolzen, so bleibt Cyankalium unzersetzt, während sich Kohlenstoffeisen ausscheidet und Stickstoff entweicht.

$$K^4Fe(CN)^6 = 4KCN + FeC^2 + N^2$$

Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanid) — Cyankalium (Kaliumcyanid) — Kohlenstoffeisen — Stickstoff

4) Schmilzt man entwässertes Ferrocyankalium mit kohlensaurem Kalium zusammen, so entsteht ein Gemenge von cyansaurem Kalium und Cyankalium, Eisen scheidet sich aus und Kohlensäureanhydrid entweicht.



$$K^4Fe(CN)^6 + K^2CO^3 =$$

Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanid) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)

$$5KCN + KCNO + Fe + CO^2$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) — Cyansaures Kalium (Kaliumcyanat) — Eisen — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Eigenschaften. 1) Das Cyankalium stellt ein weifses, krystallinisches Pulver oder weifse Stücke oder Stängelchen dar, die in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich sind. Es ist sehr giftig und zieht an feuchter Luft Wasser und Kohlensäure an, indem es sich damit zu kohlensaurem Kalium und Cyanwasserstoff umsetzt.

$$2KCN + CO^2 + H^2O = K^2CO^3 + 2HCN$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

2) Die wässerige Lösung reagiert alkalisch und färbt sich allmählich braun. Gekocht zersetzt sie sich, indem Ammoniak entweicht und ameisensaures Kalium in Lösung bleibt.

$$KCN + 2H^2O = NH^3 + KCHO^2$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) — Wasser — Ammoniak — Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat)

3) Cyankalium wird von verdünnten Säuren zerlegt, indem Cyanwasserstoff entweicht und ein Kaliumsalz der Säure entsteht.

$$KCN + H^2SO^4 = KHSO^4 + HCN$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

4) Cyankalium fällt aus vielen Metallsalzlösungen Cyanmetalle, die sich meist im Ueberschusse des Fällungsmittels als Doppelcyanmetalle wieder auflösen. So erzeugt Cyankalium in salpetersaurer Silberlösung einen Niederschlag von Cyansilber (a), der sich in überschüssigem Cyankalium als Cyansilberkalium wieder löst (b); in schwefelsaurer Zinklösung entsteht dadurch ein Niederschlag von Cyanzink (c), löslich in überschüssigem Cyankalium als Cyanzinkkalium (d). Werden die Lösungen der Doppelcyanmetalle mit einer Säure versetzt, so wird Cyankalium zerlegt unter Bildung von Cyanwasserstoff, und das

Cyanmetall wird ausgeschieden, wie beim Cyansilberkalium (e), oder es wird auch das Cyanmetall zerlegt unter Cyanwasserstoffentwicklung (f).

a. $KCN + AgNO^3 = AgCN + KNO^3$

KCN	AgNO³	AgCN	KNO³
Cyankalium (Kaliumcyanid)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Cyansilber (Silbercyanid)	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

b. $AgCN + KCN = KAg(CN)^2$

AgCN	KCN	KAg(CN)²
Cyansilber (Silbercyanid)	Cyankalium (Kaliumcyanid)	Cyansilberkalium (Kaliumsilbercyanid)

c. $ZnSO^4 + 2KCN = Zn(CN)^2 + K^2SO^4$

ZnSO⁴	2KCN	Zn(CN)²	K²SO⁴
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)	Cyankalium (Kaliumcyanid)	Cyanzink (Zinkcyanid)	Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

d. $Zn(CN)^2 + 2KCN = K^2Zn(CN)^4$

Zn(CN)²	2KCN	K²Zn(CN)⁴
Cyanzink (Zinkcyanid)	Cyankalium (Kaliumcyanid)	Cyanzinkkalium (Kaliumzinkcyanid)

e. $KAg(CN)^2 + H^2SO^4 = KHSO^4 + HCN + AgCN$

KAg(CN)²	H²SO⁴	KHSO⁴	HCN	AgCN
Cyansilberkalium (Kaliumsilbercyanid)	Schwefelsäure	Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)	Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)	Cyansilber (Silbercyanid)

f. $K^2Zn(CN)^4 + 2H^2SO^4 = ZnK^2(SO^4)^2 + 4HCN$

K²Zn(CN)⁴	2H²SO⁴	ZnK²(SO⁴)²	4HCN
Cyanzinkkalium (Kaliumzinkcyanid)	Schwefelsäure	Schwefelsaures Zinkkalium (Kaliumzinksulfat)	Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

5) Das Cyankalium ist ein kräftiges Reduktionsmittel, indem es vielen Metalloxyden Sauerstoff entzieht und zu cyansaurem Kalium wird. So entsteht beim Schmelzen von Cyankalium mit Bleioxyd cyansaures Kalium und metallisches Bei.

$KCN + PbO = KCNO + Pb$

KCN	PbO	KCNO	Pb
Cyankalium (Kaliumcyanid)	Bleioxyd	Cyansaures Kalium (Kaliumcyanat)	Blei

6) Wird Cyankalium und Schwefel zusammengeschmolzen, so bildet sich Schwefelcyankalium (Rhodankalium) (a). Dieses gibt mit Eisenoxydsalzen eine blutrote Färbung von Schwefelcyaneisen (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Schwefelcyanwasserstoffsäure Nr. 2 a Seite 245.*

b. $6K(CNS) + Fe^2(SO^4)^3 = Fe^2(CNS)^6 + 3K^2SO^4$

6K(CNS)	Fe²(SO⁴)³	Fe²(CNS)⁶	3K²SO⁴
Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat)	Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)	Schwefelcyaneisen (Eisensulfocyanat)	Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

Einfach Schwefelkalium K^2S
Kaliumhydrosulfid KSH

Poly-sulfide		
	Dreifach Schwefelkalium	K^2S^3
	Vierfach Schwefelkalium	K^2S^4
	Fünffach Schwefelkalium	K^2S^5.

Einfach Schwefelkalium (Kaliummonosulfid).

K^2S.

Molekulargewicht = 110.

Darstellung. 1) Beim Ueberleiten von Wasserstoffgas über rotglühendes schwefelsaures Kalium entsteht Einfach Schwefelkalium und Wasser.

K^2SO^4	+	$4H^2$	=	K^2S	+	$4H^2O$
Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Wasserstoff		Einfach Schwefelkalium		Wasser

2) Beim Glühen eines innigen Gemenges von schwefelsaurem Kalium und Kohle entsteht Einfach Schwefelkalium und Kohlenoxyd entweicht.

K^2SO^4	+	C^4	=	K^2S	+	$4CO$
Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Kohlenstoff		Einfach Schwefelkalium		Kohlenoxyd

3) Sättigt man Kaliumhydroxydlösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht Kaliumhydrosulfid (a). Setzt man eine gleiche Menge Kaliumhydroxydlösung zu, so wird Einfach Schwefelkalium und Wasser gebildet (b).

a.	KOH	+	H^2S	=	KSH	+	H^2O
	Kaliumhydroxyd		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Kaliumhydrosulfid		Wasser
b.	KSH	+	KOH	=	K^2S	+	H^2O
	Kaliumhydrosulfid		Kaliumhydroxyd		Einfach Schwefelkalium		Wasser

Eigenschaften. 1) Das Einfach Schwefelkalium ist geschmolzen eine fast schwarze Masse, die beim Erkalten rot wird. Aus konzentrierter wässeriger Lösung krystallisiert es mit 5 Molekülen Krystallwasser. Die Krystalle sind fleischfarben und zerfließen an der Luft. Die wässerige Lösung zerfällt beim Kochen in Kaliumhydroxyd und Schwefelwasserstoff.

K^2S	+	$2H^2O$	=	H^2S	+	$2KOH$
Einfach Schwefelkalium		Wasser		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Kaliumhydroxyd

2) Die Lösung des Schwefelkaliums löst leicht Schwefel auf und es entsteht Mehrfach Schwefelkalium (Polysulfide).

K^2S	+	S^2	=	K^2S^3
Einfach Schwefelkalium		Schwefel		Dreifach Schwefelkalium

3) Wird Einfach Schwefelkalium mit einer Säure versetzt, so entweicht Schwefelwasserstoff und es entsteht ein Kaliumsalz der betreffenden Säure.

K^2S	+	H^2SO^4	=	K^2SO^4	+	H^2S
Einfach Schwefelkalium		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Kaliumhydrosulfid.

$$KSH = K' - S'' - H'.$$

Darstellung. 1) Leitet man über rotglühendes kohlensaures Kalium Schwefelwasserstoff, so entsteht Kaliumhydrosulfid, und Wasser und Kohlensäureanhydrid entweicht.

K^2CO^3	+	$2H^2S$	=	$2KSH$	+	H^2O	+	CO^2
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Kaliumhydrosulfid		Wasser		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

2) Sättigt man Kaliumhydroxydlösung mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine Lösung von Kaliumhydrosulfid.

Formel siehe bei Darstellung von Einfach Schwefelkalium Nr. 3 a.

Eigenschaften. 1) Das Kaliumhydrosulfid ist eine gelbe, an der Luft zerfliefsliche Masse. Seine Lösung nimmt Schwefel auf unter Bildung von Mehrfach Schwefelkalium und Entweichen von Schwefelwasserstoff.

$2KSH$	+	S^2	=	K^2S^3	+	H^2S
Kaliumhydrosulfid		Schwefel		Dreifach Schwefelkalium		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

2) Aus vielen Metallsalzlösungen fällt Kaliumhydrosulfid Schwefelmetalle unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff (a); einige dieser Schwefelmetalle, wie Schwefelantimon (Sb^2S^3 und Sb^2S^5), Schwefelarsen (As^2S^3 und As^2S^5) lösen sich im Ueberschusse von Kaliumhydrosulfid auf, indem Sulfosalze entstehen (b).

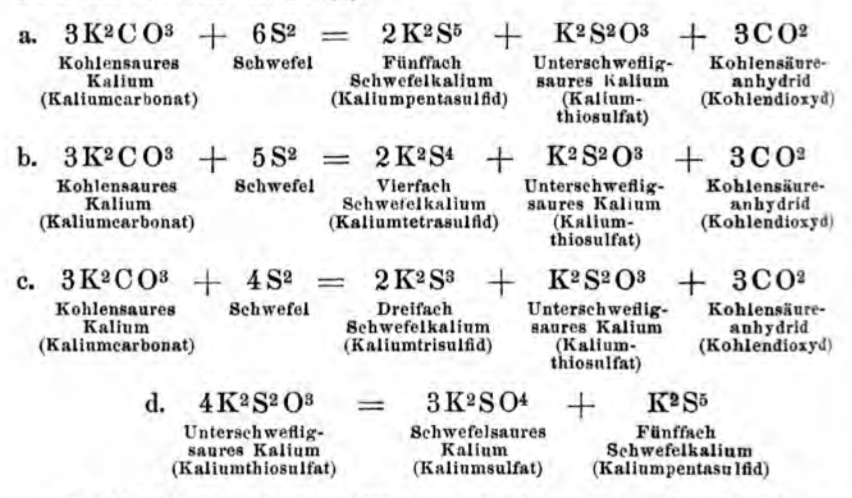
a. $Pb(NO^3)^2$	+	$2KSH$	=	PbS	+	$2KNO^3$	+	H^2S
Salpetersaures Blei (Bleinitrat)		Kaliumhydrosulfid		Schwefelblei (Bleisulfid)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

$2SbCl^3$	+	$6KSH$	=	Sb^2S^3	+	$6KCl$	+	$3H^2S$
Antimonchlorür (Antimontrichlorid)		Kaliumhydrosulfid		Dreifach Schwefelantimon (Antimontrisulfid)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. Sb^2S^3	+	$2KSH$	=	$K^2Sb^2S^4$	+	H^2S
Dreifach Schwefelantimon (Antimontrisulfid)		Kalium-hydrosulfid		Sulfantimonig-saures Kalium (Kaliumsulfantimonit)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)

Polysulfide.

1) Dieselben entstehen neben unterschwefligsaurem Kalium beim Schmelzen von Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kalium mit Schwefel. Je nach der Menge Schwefel und der Temperatur entsteht Dreifach, Vierfach oder Fünffach Schwefelkalium neben unterschwefligsaurem Kalium. Wird kohlensaures Kalium mit der nötigen Menge Schwefel geschmolzen, so entsteht bei einer 600⁰ nicht übersteigenden Temperatur Fünffach Schwefelkalium (a), bei höherer Temperatur bis 800⁰ Vierfach Schwefelkalium (b), bei starker Rotglut Dreifach Schwefelkalium (c); bei noch höherer Temperatur wird aus dem unterschwefligsauren Kalium schwefelsaures Kalium und Fünffach Schwefelkalium (d).



a. $3K^2CO^3$	+	$6S^2$	=	$2K^2S^5$	+	$K^2S^2O^3$	+	$3CO^2$
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Schwefel		Fünffach Schwefelkalium (Kaliumpentasulfid)		Unterschweflig-saures Kalium (Kalium-thiosulfat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

b. $3K^2CO^3$	+	$5S^2$	=	$2K^2S^4$	+	$K^2S^2O^3$	+	$3CO^2$
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Schwefel		Vierfach Schwefelkalium (Kaliumtetrasulfid)		Unterschweflig-saures Kalium (Kalium-thiosulfat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

c. $3K^2CO^3$	+	$4S^2$	=	$2K^2S^3$	+	$K^2S^2O^3$	+	$3CO^2$
Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Schwefel		Dreifach Schwefelkalium (Kaliumtrisulfid)		Unterschweflig-saures Kalium (Kalium-thiosulfat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

d. $4K^2S^2O^3$	=	$3K^2SO^4$	+	K^2S^5
Unterschweflig-saures Kalium (Kaliumthiosulfat)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Fünffach Schwefelkalium (Kaliumpentasulfid)

2) Wird Kaliumhydroxydlösung mit einer entsprechenden Menge Schwefel erhitzt, so löst sich Fünffach Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium (a). Wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, so wird zuerst das Fünffach Schwefelkalium zersetzt, indem Schwefel abgeschieden wird und Schwefelwasserstoff entweicht (b). Wird mehr Salzsäure zugesetzt, so wird auch das unterschwefligsaure Kalium zerlegt und unterschweflige Säure frei, die aber sogleich in Schwefel und Schwefligsäureanhydrid zerfällt (c); letzteres setzt sich mit dem gleichzeitig vorhandenen Schwefelwasserstoff um in Wasser und Schwefel (d).

a. $6KOH + 6S^2 = 2K^2S^5 + K^2S^2O^3 + 3H^2O$

Kaliumhydroxyd — Schwefel — Fünffach Schwefelkalium (Kaliumpentasulfid) — Unterschwefligsaures Kalium (Kaliumthiosulfat) — Wasser

b. $2K^2S^5 + 4HCl = 4KCl + 4S^2 + 2H^2S$

Fünffach Schwefelkalium (Kaliumpentasulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Schwefel — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

c. $2K^2S^2O^3 + 4HCl = 4KCl + 2H^2O + 2SO^2 + S^2$

Unterschwefligsaures Kalium (Kaliumthiosulfat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Schwefel

d. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs Nr. 6 Seite 81.*

Deutsche Pharmac. Kalium sulfuratum.

Darstellung. 1 Teil Schwefel wird mit 2 Teilen kohlensaurem Kalium gemischt und dann so lange in einem bedeckten eisernen oder irdenen Gefäfse unter zeitweiligem Umrühren über gelindem Feuer erhitzt, bis die Masse nicht mehr schäumt und eine Probe sich in Wasser ohne Abscheidung von Schwefel löst. Die Masse wird auf eine Eisenplatte oder in einen eisernen Mörser ausgegossen und nach dem Erkalten zerstofsen.

Das so dargestellte Präparat stellt vorzüglich Dreifach Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium dar (a). Wird stärker erhitzt, so entsteht aus dem unterschwefligsauren Kalium schwefelsaures Kalium und Fünffach Schwefelkalium (b), das sich bei höherer Temperatur zerlegt in Dreifach Schwefelkalium und Schwefel, und letzterer verbrennt (c).

a. *Formel siehe bei Darstellung der Polysulfide Nr. 1 c.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 1 d.*

c. $K^2S^5 + 2O^2 = K^2S^3 + 2SO^2$

Fünffach Schwefelkalium (Kaliumpentasulfid) — Sauerstoff — Dreifach Schwefelkalium (Kaliumtrisulfid) — Schwefligsäureanhydrid

Prüfung. 1) Leberbraune, später gelbgrüne Bruchstücke, welche schwach nach Schwefelwasserstoff riechen, an feuchter Luft zerfliefsen und sich in der doppelten Menge Wasser bis auf einen geringen Rückstand zu einer alkalischen, gelbgrünen, opalisierenden Flüssigkeit lösen. Bleibt ein gröfserer Rückstand, so ist das Präpaparat zersetzt, indem es aus der Luft Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff aufgenommen und das Dreifach Schwefelkalium sich in kohlensaures, unterschwefligsaures und schwefelsaures Kalium unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zerlegt hat.

$6K^2S^3 + 2CO^2 + 2H^2O + 7O^2 = 2K^2CO^3 + 2K^2S^2O^3 + 2K^2SO^4 + 2H^2S + 5S^2$

Dreifach Schwefelkalium (Kaliumtrisulfid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Sauerstoff — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Unterschwefligsaures Kalium (Kaliumthiosulfat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefel

2) Die wässerige Lösung (1 = 20) mit überschüssiger Essigsäure erhitzt, entwickelt reichlich Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel (a) und

gibt ein Filtrat, welches nach dem Erkalten durch überschüssige Weinsäure einen weifsen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium fallen läfst (b).

a. $$2K^2S^3 + 4C^2H^4O^2 = 4KC^2H^3O^2 + 2H^2S + 2S^2$$

$2K^2S^3$	+	$4C^2H^4O^2$	=	$4KC^2H^3O^2$	+	$2H^2S$	+	$2S^2$
Dreifach Schwefelkalium (Kaliumtrisulfid)		Essigsäure		Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefel

b. $$KC^2H^3O^2 + C^4H^6O^6 = KHC^4H^4O^6 + C^2H^4O^2$$

$KC^2H^3O^2$	+	$C^4H^6O^6$	=	$KHC^4H^4O^6$	+	$C^2H^4O^2$
Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)		Weinsäure		Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)		Essigsäure

Oesterr. Pharmac. Kalium sulfuratum.

(Hepar sulfuris Kalinum. Sulfuretum Lixiviae seu Potassae.)

Darstellung. 50 gr Schwefelblumen werden mit 100 gr gereinigtem kohlensaurem Kalium gemischt und in einem bedeckten Porzellantiegel bei gelinder Wärme so lange geschmolzen, bis kein Aufschäumen der Masse mehr stattfindet und eine herausgenommene Probe sich in 2 Teilen Wasser vollständig auflöst, worauf man die Masse in einen Mörser giefst und nach dem Erkalten in einem gut verschlossenen Gefäfse aufbewahrt.

Das Präparat besteht hauptsächlich aus Dreifach Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kalium.

Formel siehe bei Darstellung der Polysulfide Nr. 1 c.

Prüfung. Es sei von braungelber Farbe, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Ein Rückstand würde Zersetzung der Schwefelleber anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Kalium sulfuratum (Deutsche Pharmac.) Nr. 1.

Natrium. Na.

Atomgewicht = 23; einwertig.

Vorkommen. Das Natrium findet sich als Chlornatrium im Steinsalz, im Meerwasser, als kieselsaures Natrium im Natronfeldspath, als salpetersaures Natrium im Chilisalpeter. Die Asche der Strandpflanzen enthält viele Natriumsalze.

Darstellung. 1) Wird geschmolzenes Natriumhydroxyd durch den galvanischen Strom zerlegt, so scheidet sich am negativen Pole Natrium ab.

2) Beim Weifsglühen eines innigen Gemenges von kohlensaurem Natrium und Kohle destilliert Natrium über und Kohlenoxyd entweicht.

$$Na^2CO^3 + C^2 = Na^2 + 3CO$$

Na^2CO^3	+	C^2	=	Na^2	+	$3CO$
Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlenstoff		Natrium		Kohlenoxyd

Eigenschaften. Das Natrium ist ein silberweifses, wachsartig weiches Metall, das sich in der Rotglut bei Abschlufs von Luft in einen farblosen Dampf verwandelt. An der Luft oxydiert es sich

sehr leicht. Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem Natriumoxyd entsteht und Wasserstoff entweicht; ersteres löst sich im Wasser zu Natriumhydroxyd.

$$\underset{\text{Natrium}}{Na^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff.

Natriumoxyd	Na^2O
Natriumhydroxyd	$NaOH$
Natriumhyperoxyd	Na^2O^2.

Natriumoxyd.

Na^2O.

Molekulargewicht = 62.

Darstellung. Beim Zusammenschmelzen von Natriumhydroxyd mit Natrium entsteht Natriumoxyd und Wasserstoff entweicht.

$$\underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} + \underset{\text{Natrium}}{Na^2} = \underset{\text{Natriumoxyd}}{2Na^2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Eigenschaften. Es ist eine graue, spröde Masse, die sich mit Wasser zu Natriumhydroxyd vereinigt.

$$\underset{\text{Natriumoxyd}}{Na^2O} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH}$$

Natriumhydroxyd (Aetznatron).

$NaOH = Na' - O'' - H'$.

Molekulargewicht = 40.

Darstellung. Man trägt in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natrium Calciumhydroxyd ein. Es scheidet sich kohlensaures Calcium ab und Natriumhydroxyd ist in Lösung. Die Lösung heifst Natronlauge, welche im Silbertiegel zur Trockne verdampft und geschmolzen das trockne Aetznatron liefert.

$$\underset{\substack{\text{Kohlensaures Natrium}\\\text{(Natriumcarbonat)}\\(286)}}{Na^2CO^3, 10H^2O} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} =$$

$$\underset{\substack{\text{Natriumhydroxyd}\\(2 . 40)}}{2NaOH} + \underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\\text{Calcium}\\\text{(Calciumcarbonat)}}}{CaCO^3} + \underset{\text{Wasser}}{10H^2O}$$

Eigenschaften. Das Natriumhydroxyd stellt eine weifse, krystallinische Masse dar, die sich ganz analog dem Kaliumhydroxyd verhält. An der Luft zieht es Kohlensäureanhydrid an und wird zu kohlensaurem Natrium (a). Aus den Lösungen der Metallsalze scheidet es Metallhydroxyde oder Metalloxyde aus (b); einige Metallhydroxyde, wie Aluminiumhydroxyd, Bleihydroxyd, Chromhydroxyd, lösen sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf, damit salzartige Verbindungen liefernd (c).

a. b. c. } *Die chemischen Prozesse verlaufen ganz analog den bei den Eigenschaften des Kaliumhydroxyds angegebenen Nr. 1 und 2 a, b und c Seite 251.*

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Liquor Natri caustici.**

1) Klare, farblose oder schwach gelbliche, ätzende Flüssigkeit von 1,159 bis 1,163 spez. Gewicht, in 100 Teilen nahezu 15 Teile Natriumhydroxyd enthaltend, welche, am Oehre des Platindrahtes verdampft, die Flamme intensiv gelb färbt.

2) Mit der vierfachen Menge Kalkwasser aufgekocht, mufs sie ein Filtrat geben, welches, in überschüssige Salpetersäure gegossen, nicht aufbraust. Das Kalkwasser (Calciumhydroxydlösung) setzt sich mit dem vorhandenen kohlensauren Natrium um in kohlensaures Calcium und Natriumhydroxyd (a). Ist eine gröfsere Menge kohlensaures Natrium zugegen, als das Calciumhydroxyd zu zersetzen vermag, so wird das Filtrat in Salpetersäure gegossen aufbrausen, indem Kohlensäureanhydrid entweicht (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Natriumhydroxyd.*

b. $Na^2CO^3 + 2HNO^3 = 2NaNO^3 + CO^2 + H^2O$

Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Salpetersäure — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

3) Mit Salzsäure übersättigt, wobei sich Chlornatrium und Wasser bildet (a), darf die Natronlauge durch überschüssiges Ammoniak nicht verändert werden. Wäre die Natronlauge eisenhaltig, so würde sich braunes Eisenhydroxyd abscheiden (b). Wäre Thonerde vorhanden, so entstünde dadurch ein gelatinöser Niederschlag von Aluminiumhydroxyd (c).

a. $NaOH + HCl = NaCl + H^2O$

Natriumhydroxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Wasser

b. $Fe^2Cl^6 + 6NH^3 + 6H^2O = Fe^2(OH)^6 + 6NH^4Cl$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Ammoniak — Wasser — Eisenhydroxyd — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

c. $Al^2Cl^6 + 6NH^3 + 6H^2O = Al^2(OH)^6 + 6NH^4Cl$

Aluminiumchlorid — Ammoniak — Wasser — Aluminiumhydroxyd — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

4) Das mit der 5 fachen Menge Wasser verdünnte Präparat darf, mit Salpetersäure übersättigt, wobei salpetersaures Natrium entsteht (a), durch salpetersaures Baryum oder salpetersaures Silber erst nach 10 Minuten opalisierend getrübt

werden. Im ersteren Falle würde ein zu grofser Gehalt an schwefelsaurem Natrium durch einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (b), im letzteren an Chlornatrium durch einen Niederschlag von Chlorsilber (c) angezeigt.

a.	$NaOH$	+	HNO^3	=	$NaNO^3$	+	H^2O
	Natrium-hydroxyd		Salpetersäure		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Wasser
b.	Na^2SO^4	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$2NaNO^3$
	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)
c.	$NaCl$	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	$NaNO^3$
	Chlornatrium (Natriumchlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

5) 2 Volumina der mit der 5fachen Menge Wasser verdünnten Natronlauge dürfen mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, mit 1 Volumen Schwefelsäure gemischt und mit 2 Volumen schwefelsaurer Eisenoxydullösung überschichtet keine braune Zone zeigen. Es würde dieses salpetersaures Natrium anzeigen, indem die Schwefelsäure die Salpetersäure in Freiheit setzt und letztere einen Teil schwefelsauren Eisenoxyduls in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt unter Bildung von Stickoxyd, das von einem anderen Teile schwefelsauren Eisenoxyduls mit brauner Farbe absorbiert wird.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 3 Seite 59.

Natriumhyperoxyd (Natriumdioxyd).

Na^2O^2.

Bildung. Wird salpetersaures Natrium geglüht, so entweicht Stickstoffdioxyd und Natriumhyperoxyd bleibt als weifse hygroskopische Masse zurück (a), die an der Luft Kohlensäureanhydrid anzieht, zu kohlensaurem Natrium wird, während Sauerstoff entweicht.

a.	$2NaNO^3$	=	Na^2O^2	+	$2NO^2$		
	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Natriumhyperoxyd (Natriumdioxyd)		Stickstoffdioxyd		
b.	$2Na^2O^2$	+	$2CO^2$	=	$2Na^2CO^3$	+	O^2
	Natrium-hyperoxyd (Natriumdioxyd)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Sauerstoff

Natriumsalze.

Erkennung. 1) Die Natriumsalze färben die Weingeistflamme gelb.

2) In neutralen oder alkalisch reagierenden, konzentrierten Lösungen der Natriumsalze erzeugt saures pyroantimonsaures Kalium einen krystallinischen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Pyroantimonsäure Nr. 4 Seite 187.

Wichtigere Oxysalze des Natriums.

Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat, Soda).

$$Na^{2}CO^{3} + 10H^{2}O \; = \; O''\!=\!C^{IV}\!\!\begin{array}{l}\diagup O''-Na' \\ \diagdown O''-Na'\end{array} + 10H^{2}O \; =$$

$$CO\left\{\begin{array}{l}O\,Na\\O\,Na\end{array}\right. + 10H^{2}O$$

Molekulargewicht = 286.

Vorkommen. Das kohlensaure Natrium findet sich in einigen Seen Ungarns und Armeniens gelöst neben schwefelsaurem Natrium und Chlornatrium. Zur heifsen Jahreszeit scheidet es sich aus, auch wittert es dort aus dem Boden aus. Die Asche der Meeres- und Strandpflanzen ist reich an kohlensaurem Natrium und kommt als natürliche Soda in den Handel.

Darstellung. 1) Nach dem Leblancschen Verfahren wird Soda aus Kochsalz gewonnen, indem man dasselbe mittels Schwefelsäure zerlegt; es entsteht schwefelsaures Natrium und Chlorwasserstoff (a). Das schwefelsaure Natrium wird mit einem Gemenge von Kohle und kohlensaurem Calcium geglüht. Das schwefelsaure Natrium wird durch die Kohle zu Schwefelnatrium reduziert (b) und dieses setzt sich mit dem kohlensauren Calcium um in kohlensaures Natrium und Schwefelcalcium (c). Zugleich wird das überschüssige kohlensaure Calcium durch die Kohle zu Calciumoxyd reduziert und Kohlenoxyd entweicht (d). Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das kohlensaure Natrium auf und wird durch Abdampfen der Lösung zur Krystallisation gebracht, während ein Gemenge von Calciumoxyd und Schwefelcalcium (oder auch eine Verbindung beider = Calciumoxysulfid) unlöslich zurückbleibt.

Beim Auslaugen der geschmolzenen Masse kann sich auch Natriumhydroxyd bilden durch Einwirkung des Calciumoxyds auf das kohlensaure Natrium (e), sowie Schwefelnatrium aus dem Schwefelcalcium unter Abscheidung von kohlensaurem Calcium (f).

a.	$2NaCl$	+	$H^{2}SO^{4}$	=	$Na^{2}SO^{4}$	+	$2HCl$
	Chlornatrium (Natriumchlorid)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)
b.	$Na^{2}SO^{4}$	+	C^{4}	=	$Na^{2}S$	+	$4CO$
	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Kohlenstoff		Schwefelnatrium (Natriumsulfid)		Kohlenoxyd
c.	$Na^{2}S$	+	$CaCO^{3}$	=	$Na^{2}CO^{3}$	+	CaS
	Schwefelnatrium (Natriumsulfid)		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Schwefelcalcium (Calciumsulfid)

d. $CaCO^3 + C = CaO + 2CO$

$CaCO^3$	C	CaO	$2CO$
Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)	Kohlenstoff	Calciumoxyd	Kohlenoxyd

e. $Na^2CO^3 + CaO + H^2O = CaCO^3 + 2NaOH$

Na^2CO^3	CaO	H^2O	$CaCO^3$	$2NaOH$
Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	Calciumoxyd	Wasser	Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)	Natrium-hydroxyd

f. $CaS + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2S$

CaS	Na^2CO^3	$CaCO^3$	Na^2S
Schwefelcalcium (Calciumsulfid)	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)	Schwefelnatrium (Natriumsulfid)

Der Sodaprozefs läfst sich auch in der Weise erklären, dafs das schwefelsaure Natrium sich mit dem kohlensauren Calcium umsetzt in kohlensaures Natrium und schwefelsaures Calcium (a), letzteres durch die Kohle reduziert wird zu Schwefelcalcium (b) und dieses mit kohlensaurem Calcium und Kohle in Wasser unlösliches Calciumoxysulfid liefert unter Entwicklung von Kohlenoxyd (c).

a. $Na^2SO^4 + CaCO^3 = Na^2CO^3 + CaSO^4$

Na^2SO^4	$CaCO^3$	Na^2CO^3	$CaSO^4$
Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)

b. $CaSO^4 + C^4 = CaS + 4CO$

$CaSO^4$	C^4	CaS	$4CO$
Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)	Kohlenstoff	Schwefelcalcium (Calciumsulfid)	Kohlenoxyd

c. $2CaS + CaCO^3 + C = 2CaS . CaO + 2CO$

$2CaS$	$CaCO^3$	C	$2CaS . CaO$	$2CO$
Schwefelcalcium (Calciumsulfid)	Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)	Kohlenstoff	Calciumoxysulfid	Kohlenoxyd

2) Leitet man in eine erwärmte, konzentrierte Chlornatriumlösung gleichzeitig Ammoniak und Kohlensäureanhydrid, so scheidet sich schwer lösliches saures kohlensaures Natrium aus und Chlorammonium ist in Lösung (a). Erhitzt man das saure kohlensaure Natrium, so entweicht Kohlensäureanhydrid und Wasser, während kohlensaures Natrium zurückbleibt (b). Das Kohlensäureanhydrid wird mit dem aus dem Chlorammonium mittels Calciumhydroxyd freigemachten Ammoniak (c) wieder in Chlornatriumlösung geleitet und so zur weiteren Darstellung von kohlensaurem Natrium benützt.

a. $NaCl + CO^2 + NH^3 + H^2O = NaHCO^3 + NH^4Cl$

$NaCl$	CO^2	NH^3	H^2O	$NaHCO^3$	NH^4Cl
Chlornatrium (Natriumchlorid)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)	Ammoniak	Wasser	Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat)	Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

b. $2NaHCO^3 = Na^2CO^3 + CO^2 + H^2O$

Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

c. $2NH^4Cl + Ca(OH)^2 = CaCl^2 + 2NH^3 + 2H^2O$

Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Calciumhydroxyd — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Ammoniak — Wasser

3) Aus dem Mineral Kryolith, welches eine Doppelverbindung von Fluoraluminium und Fluornatrium darstellt, wird Soda gewonnen, indem man das fein gepulverte Mineral mit kohlensaurem Calcium glüht; es bildet sich Fluorcalcium und Natriumaluminat (a), welch' letzteres sich beim Behandeln des Glührückstandes mit Wasser auflöst. Leitet man in die Lösung Kohlensäureanhydrid, so entsteht kohlensaures Natrium und Aluminiumhydroxyd scheidet sich aus (b).

a. $(Al^2Fl^6 + 6NaFl) + 6CaCO^3 =$

Fluoraluminium-Natrium (Kryolith) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)

$6CaFl^2 + Al^2(ONa)^6 + 6CO^2$

Fluorcalcium (Calciumfluorid) — Natriumaluminat — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $Al^2(ONa)^6 + 3CO^2 + 3H^2O = 3Na^2CO^3 + Al^2(OH)^6$

Natriumaluminat — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Aluminiumhydroxyd

Bestimmung des kohlensauren Natriums in der Soda.

a. Auf gewichtsanalytischem Wege. Die Bestimmung geschieht, wie bei der Prüfung der Pottasche angegeben (siehe Seite 258), im Kohlensäureapparate, indem man die aus einer abgewogenen Menge Soda mittels Schwefelsäure ausgetriebene Menge Kohlensäureanhydrid bestimmt und daraus das kohlensaure Natrium berechnet.

$Na^2CO^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + CO^2 + H^2O$

Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (106) — Schwefelsäure (98) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) (44) — Wasser

Die Berechnung geschieht nach der Gleichung:

CO^2 : Na^2CO^3
44 : 106 = die gefundene Menge Kohlensäureanhydrid : x.

Man erhält auf diese Weise die Menge wasserfreier Soda. Will man die Menge krystallisierter Soda erfahren, so hat man die Gleichung:

CO^2 : $Na^2CO^3, 10H^2O$
44 : 286 = die gefundene Menge Kohlensäureanhydrid : x.

b. Auf mafsanalytischem Wege. Die Bestimmung geschieht wie bei Prüfung der Pottasche angegeben (siehe Seite 259). Die chemischen Prozesse sind ganz analog.

Jedes ccm Normalsalzsäure sättigt 0,053 gr wasserfreies und 0,143 gr krystallisiertes kohlensaures Natrium.

Na^2CO^3	+	$2HCl$	=	$2NaCl$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (106)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2.36,5)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

Wendet man 5,3 gr Soda zur Gehaltsbestimmung an, so entspricht jedes zur Sättigung gebrauchte ccm der Normalsalzsäure 1 Prozent wasserfreier Soda.

c. Bestimmung des Natriumhydroxyds neben kohlensaurem Natrium. Man bestimmt zuerst die Gesamtalkalität, indem man die zur Neutralisation einer bestimmten Menge Soda verbrauchten ccm Normalsalpetersäure mit 0,053 multipliziert, worauf man in einer gleichen Menge Soda das Natriumhydroxyd, wie bei der Prüfung von Kaliumhydroxyd Seite 259 angegeben, bestimmt.

Multipliziert man die zur Sättigung des gebildeten Baryumhydroxyds verbrauchten ccm Normalsalpetersäure mit 0,040, so erhält man die Menge Natriumhydroxyd, welche in der untersuchten Menge Soda enthalten.

Da bei der Bestimmung der Gesamtalkalität der Soda alles Natrium als kohlensaures Natrium berechnet wurde, so ist die Menge Natriumhydroxyd, berechnet auf kohlensaures Natrium, von der Gesamtalkalität in Abrechnung zu bringen und erhält man dann die Menge wasserfreies kohlensaures Natrium, welche in der geprüften Menge Soda enthalten.

1 Molekül Na^2CO^3 = 106 entspricht 2 Molekülen $NaOH$ = 2.40. Die Berechnung geschieht demnach:

$2NaOH$		Na^2CO^3		
80	:	106	=	die gefundene Menge Natriumhydroxyd : x.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Natrium carbonicum crudum.**

1) Grofse, farblose Krystalle oder krystallinische Massen von alkalischer Reaktion, an der Luft verwitternd, in 3 Teilen Wasser, in Säuren unter Aufbrausen löslich, indem Kohlensäureanhydrid entweicht.

Formel siehe bei der gewichtsanalytischen Prüfung der Soda.

2) 100 Teile sollen mindestens 32 Teile wasserfreies kohlensaures Natrium enthalten.

5,3 gr der Soda werden in Wasser gelöst und wie bei der Gehaltsbestimmung der Pottasche mit Normalsalzsäure titriert (siehe Seite 259). Jedes ccm der Normalsalzsäure neutralisiert 0,053 gr wasserfreies kohlensaures Natrium; jedes

zur Neutralisation von 5,3 gr der Soda verbrauchte ccm Normalsalzsäure entspricht daher 1 Prozent wasserfreies Salz, so dafs mindestens 32 ccm Normalsalzsäure zur Neutralisation verbraucht werden müssen.

Prüfung von **Natrium carbonicum.**

1) Farblose, durchscheinende, an der Luft verwitternde Krystalle von alkalischem Geschmack, mit 1,8 Teilen kalten und 0,3 Teilen siedenden Wassers eine alkalische Lösung gebend, in Weinseist unlöslich. Mit Säuren braust es auf unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid.

Formel siehe bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Soda.

2) Am Oehre des Platindrahtes erhitzt färbt es die Flamme gelb. Es enthält in 100 Teilen 37 Teile wasserfreies kohlensaures Natrium.

Prüfung siehe oben bei Prüfung von Natrium carbonic. crud. Nr. 2.

3) Die wässerige Lösung (1 = 50) darf durch Schwefelammonium nicht verändert werden. Eine dunkle Trübung oder Fällung könnte von Eisen herrühren (a), eine weifse von Zink (b), indem diese aus alkalischer Lösung durch Schwefelammonium gefällt werden.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium carbonicum Nr. 4 a Seite 262.*

b. $Zn(ONa)^2$	$+$	$(NH^4)SH$	$=$	ZnS	$+$	$2NaOH$	$+$	NH^3
Zinkoxynatrium		Ammonium-hydrosulfid (Schwefel-ammonium)		Schwefel-zink (Zinksulfid)		Natrium-hydroxyd		Ammoniak

4) Nach Uebersättigen der wässerigen Lösung mit Essigsäure, wobei sich essigsaures Natrium bildet (a), soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch salpetersaures Baryum eine Trübung entstehen. Ersteres würde Metalle (Kupfer, Blei, Zink) (b), letzteres schwefelsaures Natrium anzeigen (c).

a. Na^2CO^3	$+$	$2C^2H^4O^2$	$=$	$2NaC^2H^3O^2$	$+$	CO^2	$+$	H^2O
Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Essigsäure		Essigsaures Natrium (Natriumacetat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

b. $Cu(C^2H^3O^2)^2$	$+$	H^2S	$=$	CuS	$+$	$2C^2H^4O^2$
Essigsaures Kupfer (Kupferacetat)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)		Schwefel-kupfer (Kupfersulfid)		Essigsäure

c. *Formel siehe bei der Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b.*

5) Die mit Essigsäure übersättigte Lösung darf nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silber nach 10 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Eine sogleich eintretende Trübung würde einen zu grofsen Gehalt von Chlornatrium anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c.

6) 2 gr des Salzes in einer Probierröhre mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst (a) dürfen mit Jodlösung bis zum Gelbfärben und hierauf mit Zink versetzt, nachdem ein Baumwollpfropfen lose eingeschoben und das Probierrohr mit Fliefspapier bedeckt wurde, das in seiner Mitte mit einem Tropfen einer konzentrierten salpetersauren Silberlösung (1 = 2) befeuchtet ist, diese Stelle weder sogleich noch nach einer halben Stunde gelb färben, noch darf die Färbung von der Peripherie aus in braun bis schwarz übergehen.

Kommt Zink mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, so bildet sich schwefelsaures Zink und Wasserstoff wird frei (b). Ist gleichzeitig arsenige Säure oder Arsensäure zugegen, so wird auch Arsenwasserstoff (c) gebildet. Wirkt letzterer auf eine konzentrierte Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht zuerst eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber und salpetersaurem Silber (d), die durch überschüssigen Arsenwasserstoff oder Wasser in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure zerlegt wird (e).

Der Zusatz von Jod bezweckt die Ueberführung von etwa vorhandenem schwefligsaurem Natrium in schwefelsaures Natrium (f). Würde dieses nicht

geschehen, so würde das durch die Schwefelsäure freigemachte Schwefligsäureanhydrid in statu nascendi in Schwefelwasserstoff und Wasser verwandelt (g) und ersteres würde aus salpetersaurem Silber Schwefelsilber abscheiden (h).

(Der Zusatz von Jodlösung kann unter Umständen den Nachweis von Arsen verhindern. Siehe darüber Seite 94.)

a. *Formel siehe bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Soda.*
b. *Formel siehe bei Darstellung von Wasserstoff Nr. 4 a Seite 46.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum Nr. 8 b Seite 94.*
d. *Formel siehe ebenda Nr. 8 c.*
e. *Formel siehe ebenda Nr. 8 d.*

f. $Na^2SO^3 + J^2 + H^2O = Na^2SO^4 + 2HJ$

Na^2SO^3	+	J^2	+	H^2O	=	Na^2SO^4	+	$2HJ$
Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)		Jod		Wasser		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

g. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum Nr. 8 f Seite 94.*
h. *Formel siehe ebenda Nr. 8 g.*

Natrium carbonicum siccum.

Gröblich gepulvertes kohlensaures Natrium lasse man bei 25° verwittern und dann bei 40 bis 50° so lange trocknen, bis es die Hälfte seines Gewichtes verloren.

Das krystallisierte kohlensaure Natrium $Na^2CO^3, 10H^2O$ besitzt das Molekulargewicht 286, und die prozentische Zusammensetzung beträgt:

$$10H^2O$$
$$286 : 180 = 100 : x$$
$$x = 62{,}93 \text{ Prozent Wasser.}$$

$$Na^2CO^3$$
$$286 : 106 = 100 : x$$
$$x = 37{,}07 \text{ Prozent wasserfreies kohlensaures Natrium.}$$

Werden 100 gr krystall. kohlensaures Natrium getrocknet, so sollen 50 gr Wasser entweichen, und es bleibt ein Salz mit 62,93 − 50 = 12,93 gr Wasser zurück; 100 gr dieses Salzes enthalten demnach 25,86 Prozent Wasser und 74,14 Prozent wasserfreies kohlensaures Natrium. Daraus berechnet sich die chemische Formel:

$$\text{Wasser} : \frac{25{,}86}{18} = 1{,}43$$

$$\text{Wasserfreies Salz} : \frac{74{,}14}{106} = 0{,}69.$$

Beide Quotienten verhalten sich nahezu wie 1 : 2, und das Salz besitzt deshalb annähernd die Formel $Na^2CO^3, 2H^2O$; das Molekulargewicht beträgt 142.

Oesterr. Pharmac. Natrium carbonicum crystallisatum.

(Natrium carbonicum. Carbonas Sodae. Alcali minerale. Sal Sodae.)

Prüfung. 1) Rhomboidale, farblose, an der Luft schnell verwitternde Krystalle, die sich in 2 Teilen kalten Wassers und in jeder Menge kochenden Wassers lösen. Wird die wässerige Lösung mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so entsteht Chlornatrium und Kohlensäureanhydrid entweicht (a). Es darf dabei weder der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, noch nach schwefliger Säure entstehen, und kein Schwefel sich ausscheiden. Ist Schwefelnatrium zugegen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff (b), ist schwefligsaures Natrium vorhanden, so entweicht Schwefligsäureanhydrid (c), ebenso bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natrium unter Abscheidung von Schwefel (d). Die salzsaure Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden, was Metalle (Kupfer, Blei) anzeigen würde (e).

a. *Formel siehe bei der massanalytischen Prüfung der Soda b.*

b. $Na^2S + 2HCl = 2NaCl + H^2S$

Schwefelnatrium (Natriumsulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

c. $Na^2SO^3 + 2HCl = 2NaCl + SO^2 + H^2O$

Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser

d. $2Na^2S^2O^3 + 4HCl = 4NaCl$

Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

$+ 2SO^2 + S^2 + 2H^2O$

Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Schwefel — Wasser

e. $CuCl^2 + H^2S = CuS + 2HCl$

Kupferchlorid (Cuprichlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelkupfer (Kupfersulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2) Es darf nicht mit Chlorbaryum und schwefelsaurem Natrium zu sehr verunreinigt sein; es sollen daher 10 gr kohlensaures Natrium durch 6,98 gr der alkalimetrischen Lösung gerade neutralisiert werden.

10 gr des Präparats werden in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Lakmustinktur versetzt zum Sieden erhitzt, worauf man so lange alkalimetrische Lösung zusetzt, bis die Flüssigkeit rot geworden.

$(Na^2CO^3 + 10H^2O) + (C^2H^2O^4 + H^2O) =$

Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (286) — Oxalsäure (126)

$Na^2C^2O^4 + CO^2 + 12H^2O$

Oxalsaures Natrium (Natriumoxalat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

1 gr der alkalimetrischen Lösung enthält 63 mgr krystallisierte Oxalsäure und vermag 143 mgr krystallisiertes kohlensaures Natrium zu neutralisieren. 6,98 gr der Lösung vermögen daher $6{,}98 \times 143 = 9{,}98$ gr kohlensaures Natrium zu neutralisieren, welche in 10 gr des Salzes enthalten sein müssen. 100 Teile des Salzes müssen daher 99,8 Teile kohlensaures Natrium enthalten.

Saures kohlensaures Natrium.

(Natriumhydrocarbonat. Zweifach kohlensaures Natrium.)

$$NaHCO^3 = O''{=}C^{IV}\begin{cases} O''-Na' \\ O''-H' \end{cases} = CO\begin{cases} ONa \\ OH \end{cases}$$

Molekulargewicht = 84.

Vorkommen. Das saure kohlensaure Natrium findet sich in einigen kohlensäurereichen Mineralwässern, wie im Wasser von Ems, Vichy, Marienbad etc.

Darstellung. 1) Man leitet Kohlensäureanhydrid über ein Gemenge von krystallisiertem und wasserfreiem kohlensaurem Natrium. Es bildet sich zuerst anderthalbfach kohlensaures Natrium (a), das durch weitere Einwirkung von Kohlensäureanhydrid in saures kohlensaures Natrium verwandelt wird (b).

a. $(Na^2CO^3 + 10H^2O)$ + Na^2CO^3 + CO^2 =
Krystall. kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

$Na^2CO^3 . 2NaHCO^3$ + $9H^2O$
Anderthalbfach kohlensaures Natrium (Natriumsesquicarbonat) — Wasser

b. $Na^2CO^3 . 2NaHCO^3 + CO^2 + H^2O = 4NaHCO^3$
Anderthalbfach kohlensaures Natrium (Natriumsesquicarbonat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat)

2) Leitet man in eine gesättigte Lösung von Chlornatrium Ammoniak und Kohlensäureanhydrid, so scheidet sich saures kohlensaures Natrium aus und Chlorammonium ist in Lösung.

Formel siehe bei Darstellung von kohlensaurem Natrium Nr. 2 a.

Eigenschaften. Das saure kohlensaure Natrium stellt weifse Krystallkrusten oder ein weifses Pulver dar. Als Pulver verliert es an der Luft allmählich Kohlensäureanhydrid und Wasser und wird zu anderthalbfach kohlensaurem Natrium (a). Wird das Salz stärker erhitzt oder seine wässerige Lösung auf 70° gebracht, so wird es in kohlensaures Natrium verwandelt (b).

a. $4NaHCO^3 = Na^2CO^3 . 2NaHCO^3 + CO^2 + H^2O$
Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat) — Anderthalbfach kohlensaures Natrium (Natriumsesquicarbonat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. $2NaHCO^3 = Na^2CO^3 + CO^2 + H^2O$
Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat) (2 . 84) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (106) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Natrium bicarbonicum.**

1) Weifse, luftbeständige Krystallkrusten oder verwachsene Krystallmassen von schwach alkalischem Geschmacke, in 13,8 Teilen Wasser löslich, unlöslich in Weingeist, beim Erwärmen Kohlensäure abgebend (a) und einen stark alkalischen, mit Säuren aufbrausenden Rückstand hinterlassend (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des sauren kohlensauren Natriums a u. b.*
b. *Formel siehe bei der gewichtsanalytischen Prüfung der Soda.*

2) Am Oehre des Platindrahtes färbt es die Flamme gelb; durch ein blaues Glas beobachtet darf sie nur vorübergehend rot erscheinen, was bei einem zu grofsen Kaliumsalzgehalt der Fall wäre.

3) Mit Natronlauge erwärmt soll es kein Ammoniak entwickeln, herrührend von saurem kohlensaurem Ammonium. Es bildet sich kohlensaures Natrium, Wasser und Ammoniak.

$(NH^4)HCO^3 + 2NaOH = Na^2CO^3 + NH^3 + 2H^2O$

$(NH^4)HCO^3$	$2NaOH$	Na^2CO^3	NH^3	$2H^2O$
Saures kohlensaures Ammonium (Ammoniumhydrocarbonat)	Natriumhydroxyd	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	Ammoniak	Wasser

4) Die mit Hilfe von Salpetersäure bewirkte wässerige Lösung (1 = 20) (a) darf durch salpetersaures Silber erst nach 10 Minuten opalisierend getrübt werden. Eine sogleich auftretende Trübung von Chlorsilber würde einen zu grofsen Chlornatriumgehalt anzeigen (b).

a. $NaHCO^3 + HNO^3 = NaNO^3 + CO^2 + H^2O$

$NaHCO^3$	HNO^3	$NaNO^3$	CO^2	H^2O
Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat)	Salpetersäure	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

b. Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c.

5) Die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 = 50) (a) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und durch salpetersaures Baryum erst nach 2 Minuten opalisierend getrübt werden. Schwefelwasserstoff würde Metalle, wie Kupfer, Blei, als Schwefelmetalle fällen (b), salpetersaures Baryum einen zu grofsen Gehalt an schwefelsaurem Natrium durch eine sogleich eintretende Trübung anzeigen (c).

a. $NaHCO^3 + C^2H^4O^2 = NaC^2H^3O^2 + CO^2 + H^2O$

$NaHCO^3$	$C^2H^4O^2$	$NaC^2H^3O^2$	CO^2	H^2O
Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat)	Essigsäure	Essigsaures Natrium (Natriumacetat)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von Natrium carbonicum Nr. 4 b.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b.*

6) Läfst man 2 gr saures kohlensaures Natrium 10 Minuten mit 15 ccm Wasser in Berührung, so darf in der abgegossenen Lösung auf Zusatz von 5 gr Quecksilberchloridlösung (1 = 20) innerhalb 5 Minuten nur eine weifse Trübung, kein rotbrauner Niederschlag entstehen. Ist letzteres sogleich der Fall, so enthält das Präparat mehr als 3 Prozent neutrales kohlensaures Natrium, das aus der Quecksilberchloridlösung rotbraunes Quecksilberoxychlorid ausscheidet.

(Die Prüfung auf einfach kohlensaures Natrium ist am besten auf folgende Weise vorzunehmen: 2 gr zerriebenes saures kohlensaures Natrium lasse man mit 15 gr Wasser in einem ganz gefüllten und verschlossenen Glase unter öfterem sanften Bewegen 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung und giefse dann die Flüssigkeit von dem ungelösten Salze in ein Gefäfs ab, welches 5 gr Quecksilberchloridlösung enthält. Es darf binnen 5 Minuten nur eine weifse, jedoch keine rotbraune Trübung entstehen.)

$2HgCl^2 + Na^2CO^3 = Hg^2OCl^2 + 2NaCl + CO^2$

$2HgCl^2$	Na^2CO^3	Hg^2OCl^2	$2NaCl$	CO^2
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	Quecksilberoxychlorid	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Oesterr. Pharmac. Natrium hydrocarbonicum.

(Natrium bicarbonicum. Bicarbonas Sodae sive Natri. Carbonas Sodae acidulus. Bicarbonas natricus.)

Prüfung. Krystallinische, undurchsichtige, an der Luft nicht verwitternde Krusten, die in 13 Teilen Wasser löslich sind. 8 gr des sauren kohlensauren Natriums sollen beim Glühen mindestens 5 gr eines Rückstandes lassen, zu dessen völliger Neutralisation 95 gr der alkalimetrischen Lösung erforderlich seien. Beim Glühen verliert das Salz Kohlensäureanhydrid und Wasser und neutrales kohlensaures Natrium bleibt zurück.

Formel siehe bei den Eigenschaften des sauren kohlensauren Natriums b.

168 Teile saures kohlensaures Natrium geben 106 Teile neutrales kohlensaures Natrium; 8 gr des ersteren geben:

$$168 : 106 = 8 : x$$
$$x = 5{,}047 \text{ gr kohlensaures Natrium.}$$

1 gr der alkalimetrischen Lösung enthält 63 mgr Oxalsäure und sättigt 53 mgr wasserfreies kohlensaures Natrium. 5,047 gr des letzteren Salzes brauchen zur Neutralisation:

$$0{,}053 : 1 = 5{,}047 : x$$
$$x = 95{,}2 \text{ gr der alkalimetrischen Lösung.}$$

Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat. Glaubersalz).

$$Na^2SO^4 + 10H^2O = S''\begin{cases} O''-O''-Na' \\ O''-O''-Na' \end{cases} + 10H^2O =$$

$$SO^2\begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases} + 10H^2O$$

Molekulargewicht = 322.

Vorkommen. Das schwefelsaure Natrium findet sich in vielen Mineralwässern, in den Salzsoolen und im Meerwasser, sowie in einigen Mineralien.

Darstellung. 1) Es wird als Nebenprodukt gewonnen bei der Darstellung von Salzsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure (a), sowie bei der Darstellung der rauchenden Salpetersäure aus salpetersaurem Natrium (Chilisalpeter) und Schwefelsäure (b).

a. *Formel siehe bei der Darstellung von Chlorwasserstoff Nr. 3 a u. b Seite 111.*

b. $2NaNO^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + 2HNO^3$

2NaNO³		H²SO⁴		Na²SO⁴		2HNO³
Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)	+	Schwefelsäure	=	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	+	Salpetersäure

2) Werden Mutterlaugen der Salinen stark abgekühlt, so krystallisiert schwefelsaures Natrium aus, indem sich Chlornatrium und schwefelsaures Magnesium wechselseitig zersetzen.

$$MgSO^4 + 2NaCl + 10H^2O = (Na^2SO^4 + 10H^2O) + MgCl^2$$

MgSO⁴		2NaCl		10H²O	
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)	+	Chlornatrium (Natriumchlorid)	+	Wasser	=

(Na²SO⁴ + 10H²O)		MgCl²
Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	+	Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von Natrium sulfuricum.

1) Farblose, verwitternde, leicht schmelzende Krystalle, welche in 3 Teilen kalten Wassers, in 0,3 Teilen Wasser von 33°, 0,4 Teilen von 100° löslich, in Weingeist aber unlöslich sind. Am Oehre des Platindrahtes erhitzt, färbt es die Flamme gelb; die wässerige Lösung gibt mit salpetersaurem Baryum einen weifsen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr 4 b.

2) Die wässerige Lösung (1 = 20) sei neutral und werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium, noch durch oxalsaures Ammonium verändert. Schwefelwasserstoff würde Metalle (Kupfer, Blei) als Schwefelmetalle (a), Schwefelammonium Eisen als Schwefeleisen (b), oxalsaures Ammonium schwefelsaures Calcium als oxalsaures Calcium (c) fällen.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs Nr. 9 α Seite 82.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium sulfuricum Nr. 2 a Seite 267.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b.*

3) Die wässerige Lösung (1 = 20) werde durch phosphorsaures Natrium nach Zusatz von Ammoniak nicht verändert. Bei einem Gehalt von schwefelsaurem Magnesium würde ein Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium entstehen.

$$MgSO^4 + Na^2HPO^4 + NH^3 + 6H^2O =$$

Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) + Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatrium-hydrophosphat) + Ammoniak + Wasser =

$$Mg(NH^4)PO^4,6H^2O + Na^2SO^4$$

Phosphorsaures Ammonium-Magnesium (Ammoniummagnesiumphosphat) + Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

4) Durch salpetersaures Silber werde die Lösung nicht mehr als opalisierend getrübt. Bei Gegenwart von Chlornatrium würde Chlorsilber gefällt.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c.

Natrium sulfuricum siccum.

Gröblich zerriebenes schwefelsaures Natrium lasse man bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur verwittern und dann bei 40 bis 50° so lange trocknen, bis es die Hälfte seines Gewichtes verloren hat.

Das krystallisierte schwefelsaure Natrium $Na^2SO^4,10H^2O$ besitzt das Molekulargewicht 322; daraus berechnet sich die prozentische Zusammensetzung:

$$10H^2O$$
$$322 : 180 = 100 : x$$
$$x = 55{,}9 \text{ Prozent Wasser.}$$
$$Na^2SO^4$$
$$322 : 142 = 100 : x$$
$$x = 44{,}1 \text{ Prozent wasserfreies schwefelsaures Natrium.}$$

100 gr des Salzes sollen 50 gr Wasser beim Trocknen verlieren, und es verbleibt ein Salz mit 55,9 — 50 = 5,9 gr Wasser; auf Prozente berechnet enthält das getrocknete Salz 11,8 Proz. Wasser und 88,2 Proz. wasserfreies Salz. Daraus berechnet sich die chemische Formel:

$$\text{Wasser} : \frac{11{,}8}{18} = 0{,}65$$

$$\text{Wasserfreies Salz} : \frac{88{,}2}{142} + 0{,}62.$$

Die Quotienten verhalten sich nahezu wie 1 : 1, demnach ist die annähernde Formel des getrockneten Salzes Na^2SO^4,H^2O, das Molekulargewicht 160.

Oesterr. Pharmac. Natrium sulfuricum crystallisatum.

(Natrium sulfuricum crystallisatum. Sulfas Sodae. Sal mirabilis Glauberi.)

Prüfung. Krystallinische, leicht verwitternde Krusten, die bei 33° in einem Dritteil ihres Gewichtes Wasser sich lösen. Die wässerige Auflösung darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium einen

Niederschlag erzeugen. Im ersteren Falle wäre Blei, Kupfer (a), im letzteren Eisen zugegen (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs Nr. 9 α Seite 82.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium sulfuricum Nr. 2 a Seite 267.*

Saures schwefelsaures Natrium

(Natriumhydrosulfat; Zweifach schwefelsaures Natrium).

$$NaHSO^4 = S'' \begin{cases} O''-O''-Na' \\ O''-O''-H' \end{cases} = SO^2 \begin{cases} ONa \\ OH \end{cases}$$

Molekulargewicht = 120.

Darstellung. 1) Wird eine Lösung von schwefelsaurem Natrium mit ebensoviel Schwefelsäure versetzt, als es bereits enthält, und abgedampft, so scheidet sich saures schwefelsaures Natrium ab.

$$Na^2SO^4 + H^2SO^4 = 2NaHSO^4$$

Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat)

2) Läfst man gleiche Moleküle salpetersaures Natrium und Schwefelsäure in der Wärme auf einander einwirken, so entweicht Salpetersäure und saures schwefelsaures Natrium bleibt zurück.

$$NaNO^3 + H^2SO^4 = NaHSO^4 + HNO^3$$

Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) (85) — Schwefelsäure (98) — Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat) — Salpetersäure (63)

Eigenschaften. 1) Das saure schwefelsaure Salz bildet wasserhelle Krystalle von saurem Geschmack, die beim Erhitzen sich in Schwefelsäure und schwefelsaures Natrium zersetzen. Dasselbe geschieht beim Behandeln des Salzes mit viel Wasser.

$$2NaHSO^4 = Na^2SO^4 + H^2SO^4$$

Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Schwefelsäure

2) Wird das Salz nicht zu stark erhitzt, so entweicht Wasser und pyroschwefelsaures Natrium bleibt zurück (a); bei starker Rotglut zerfällt letzteres Salz in schwefelsaures Natrium und Schwefelsäureanhydrid (b).

a. $$2NaHSO^4 = Na^2S^2O^7 + H^2O$$

Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat) — Pyroschwefelsaures Natrium (Natriumpyrosulfat) — Wasser

b. $$Na^2S^2O^7 = Na^2SO^4 + SO^3$$

Pyroschwefelsaures Natrium (Natriumpyrosulfat) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd)

Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit).

$$Na^2SO^3,7H^2O = Na'-O''-S''-O''-O''-Na' + 7H^2O = SO\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + 7H^2O.$$

Darstellung. Man leitet Schwefligsäureanhydrid in eine erwärmte konzentrierte Lösung von kohlensaurem Natrium, bis beim Schütteln derselben kein Kohlensäureanhydrid mehr entweicht. Die Lösung enthält saures schwefligsaures Natrium (a). Setzt man so viel kohlensaures Natrium zu, als man zuerst gelöst hat, so entweicht Kohlensäureanhydrid und schwefligsaures Natrium krystallisiert beim Erkalten heraus (b).

a. Na^2CO^3	+	$2SO^2$	+	H^2O	=	$2NaHSO^3$	+	CO^2	
Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Wasser		Saures schwefligsaures Natrium (Natriumhydrosulfit)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	

b. $2NaHSO^3$	+	Na^2CO^3	=	$2Na^2SO^3$	+	CO^2	+	H^2O
Saures schwefligsaures Natrium (Natriumhydrosulfit)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

Eigenschaften. 1) Das schwefligsaure Natrium verwittert an der Luft und wird zu schwefelsaurem Natrium (a); stärker erhitzt verliert es alles Wasser und wird zu Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natrium (b).

a. $2Na^2SO^3,7H^2O$	+	O^2	=	$2Na^2SO^4$	+	$14H^2O$
Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)		Sauerstoff		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Wasser

b. $4Na^2SO^3,7H^2O$	=	Na^2S	+	$3Na^2SO^4$	+	$28H^2O$
Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)		Schwefelnatrium (Natriumsulfid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Wasser

2) Jod verwandelt das schwefligsaure Natrium bei Gegenwart von Wasser in schwefelsaures Natrium unter Bildung von Jodwasserstoff.

Na^2SO^3	+	J^2	+	H^2O	=	Na^2SO^4	+	$2HJ$
Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)		Jod		Wasser		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

Saures schwefligsaures Natrium (Natriumhydrosulfit).

$$NaHSO^3,10H^2O = H'-O''-S''-O''-O''-Na' + 10H^2O = SO\begin{cases}ONa\\OH\end{cases} + 10H^2O.$$

Darstellung. Uebersättigt man eine konzentrierte Lösung von

kohlensaurem Natrium mit Schwefligsäureanhydrid und läfst die Lösung über Schwefelsäure verdampfen, so scheiden sich Krystalle von saurem schwefligsaurem Natrium aus.

Formel siehe bei Darstellung von schwefligsaurem Natrium a.

Eigenschaften. Das saure schwefligsaure Natrium stellt kleine, glänzende Prismen dar, die sehr leicht verwittern, indem sie Sauerstoff aufnehmen, Wasser und Schwefligsäureanhydrid abgeben und in schwefelsaures Natrium übergehen.

$$4NaHSO^3,10H^2O + O^2 = 2SO^2 + 42H^2O + 2Na^2SO^4$$

Saures schwefligsaures Natrium (Natriumhydrosulfit)	Sauerstoff	Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)	Wasser	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat).

$$Na^2S^2O^3,5H^2O = S''\left\langle\begin{matrix} O''-S''-Na' \\ O''-O''-Na' \end{matrix}\right. + 5H^2O =$$

$$SO^2\begin{cases} SNa \\ ONa \end{cases} + 5H^2O.$$

Molekulargewicht = 248.

Darstellung. 1) Kocht man mäfsig konzentrierte Natronlauge mit überschüssigem Schwefel, so löst sich Fünffach Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natrium (a). Uebersättigt man die Lösung mit Schwefligsäureanhydrid, so wird Schwefel gefällt und aus dem Schwefelnatrium entsteht unterschwefligsaures Natrium (b). Die durch Eindampfen der Lösung erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisieren gereinigt.

a. *Formel siehe bei Unterschwefelsäure Nr. 3 a Seite 97.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 b Seite 98.*

2) Läfst man Sodarückstände nach dem Leblancschen Verfahren, die aus einem Gemenge von Schwefelcalcium und Calciumoxyd oder auch aus einer Verbindung beider bestehen (siehe Darstellung von kohlensaurem Natrium Nr. 1) einige Zeit an der Luft liegen, so verwittern sie und es bildet sich unterschwefligsaures Calcium, das man in Wasser löst und mit kohlensaurem Natrium oder schwefelsaurem Natrium zerlegt. Im ersteren Falle scheidet sich kohlensaures Calcium (a), im letzteren schwefelsaures Calcium (b) aus und unterschwefligsaures Natrium ist in Lösung, das durch Eindampfen der Lösung in Krystallen erhalten wird.

a. $$CaS^2O^3 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2S^2O^3$$

Unterschwefligsaures Calcium (Calciumthiosulfat)	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)	Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)

b. $CaS^2O^3 + Na^2SO^4 = CaSO^4 + Na^2S^2O^3$

Unterschwefligsaures Calcium (Calciumthiosulfat)	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)	Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)

3) Löst man in kochender, konzentrierter Lösung von schwefligsaurem Natrium Schwefel auf, so bildet sich unterschwefligsaures Natrium.

$$2Na^2SO^3 + S^2 = 2Na^2S^2O^3$$

Schwefligsaures Natrium (Natriumsulfit)	Schwefel	Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)

Eigenschaften. 1) Das unterschwefligsaure Natrium bildet grofse, durchsichtige Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Läfst man die Lösung längere Zeit stehen, so scheidet sich Schwefel aus und schwefligsaures Natrium ist in Lösung (a); bei Zutritt von Luft bildet sich schwefelsaures Natrium (b).

a. $2Na^2S^2O^3 = 2Na^2SO^3 + S^2$

Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Schwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfit)	Schwefel

b. $2Na^2S^2O^3 + O^2 = 2Na^2SO^4 + S^2$

Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Sauerstoff	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	Schwefel

2) Wird die Lösung des Salzes mit einer Säure versetzt, so wird die unterschweflige Säure frei, die aber sogleich zerfällt in Schwefel und schweflige Säure.

Formel siehe bei den Eigenschaften der unterschwefligen Säure Nr. 1 Seite 98.

3) Chlor wie Brom scheiden aus dem Salze Schwefel ab unter Bildung von schwefelsaurem Natrium und Chlor- oder Bromwasserstoff.

$$2Na^2S^2O^3 + 2Cl^2 + 2H^2O = 2Na^2SO^4 + S^2 + 4HCl$$

Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Chlor	Wasser	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	Schwefel	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

4) Jod wird von einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium gelöst als Jodnatrium unter gleichzeitiger Bildung von tetrathionsaurem Natrium.

$$2(Na^2S^2O^3, 5H^2O) + J^2 = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O$$

Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) (2 . 248)	Jod (2 . 127)	Jodnatrium (Natriumjodid)	Tetrathionsaures Natrium (Natriumtetrathionat)	Wasser

5) Unterschwefligsaures Natrium erzeugt in der Lösung von salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag von unterschwefligsaurem Silber (a); dieser ist in Ammoniak und unterschwefligsaurem Natrium löslich, im letzteren Falle unter Bildung eines Doppelsalzes (b). Das unterschwefligsaure Silber zersetzt sich nach einiger Zeit, rascher beim Erhitzen, indem sich Schwefelsilber und Schwefelsäure bildet (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der unterschwefligen Säure Nr. 3 a Seite 98.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 b.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 3 c.*

6) Die wässerige Lösung des unterschwefligsauren Natriums löst Chlorsilber und Jodsilber auf, indem unterschwefligsaures Silbernatrium und Chlor- oder Jodnatrium entsteht.

Formel siehe bei den Eigenschaften der unterschwefligen Säure Nr. 2 Seite 98.

7) Eisenchloridlösung wird durch unterschwefligsaures Natrium zu Eisenchlorür reduziert unter Bildung von Chlornatrium und tetrathionsaurem Natrium.

$$Fe^2Cl^6 + 2Na^2S^2O^3 = 2FeCl^2 + Na^2S^4O^6 + 2NaCl$$

Eisenchlorid (Ferrichlorid)	Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Eisenchlorür (Ferrochlorid)	Tetrathionsaures Natrium (Natriumtetrathionat)	Chlornatrium (Natriumchlorid)

8) Wird eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium mit Quecksilberchlorid erwärmt, so fällt Schwefelquecksilber heraus unter Bildung von Chlornatrium und Schwefelsäure.

$$Na^2S^2O^3 + HgCl^2 + H^2O = HgS + 2NaCl + H^2SO^4$$

Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)	Wasser	Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid)	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Schwefelsäure

9) Bei stärkerem Erhitzen zerfällt das unterschwefligsaure Natrium in Fünffach Schwefelnatrium und schwefelsaures Natrium.

$$4Na^2S^2O^3 = Na^2S^5 + 3Na^2SO^4$$

Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Fünffach Schwefelnatrium (Natriumpentasulfid)	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Prüfung. 1) Die wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Natrium wird durch ammoniakalische salpetersaure Silberlösung nicht verändert; ist Schwefelnatrium zugegen, so scheidet sich schwarzes Schwefelsilber aus.

$$Na^2S + 2AgNO^3 = Ag^2S + 2NaNO^3$$

Schwefelnatrium (Natriumsulfid)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Schwefelsilber (Silbersulfid)	Salpeters. Natrium (Natriumnitrat)

2) Wird Jod in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium gelöst, so bildet sich Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium (a), und die Flüssigkeit reagiert nicht sauer; ist aber schwefligsaures Natrium zugegen, so bildet sich schwefelsaures Natrium und Jodwasserstoffsäure (b) und die Flüssigkeit wird sauer reagieren.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des unterschwefligsauren Natriums Nr. 4.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des schwefligsauren Natriums Nr. 2.*

3) Wird eine konzentrierte Lösung des Salzes mit Chlorbaryum versetzt, so scheidet sich unterschwefligsaures Baryum aus (a), das sich in einer gröfseren Menge Wasser vollkommen löst. Ist dieses nicht der Fall, so enthält das Präparat schwefelsaures Natrium und der Niederschlag enthält auch schwefelsaures Baryum (b).

a. $Na^2S^2O^3 + BaCl^2 = BaS^2O^3 + 2NaCl$

Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Unterschwefligsaures Baryum (Baryumthiosulfat) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

b. $Na^2SO^4 + BaCl^2 = BaSO^4 + 2NaCl$

Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

4) 1 Teil unterschwefligsaures Natrium, in Wasser gelöst und mit Stärkekleister versetzt, muss 0,5 Teile Jod zu einer farblosen Flüssigkeit lösen, indem sich Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium bildet.

Formel siehe bei den Eigenschaften des unterschwefligsauren Natriums Nr. 4.

Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat; Chilisalpeter).

$$NaNO^3 = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!\gg N^{v} - O'' - Na' = NO^2(ONa).$$

Molekulargewicht = 85.

Vorkommen. Das salpetersaure Natrium findet sich in Peru in mächtigen Lagerungen unter der Erdoberfläche und kommt unter dem Namen Chilisalpeter in den Handel.

Gewinnung und Darstellung. 1) Durch Auslaugen des natürlich vorkommenden Salpeters und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation wird Chilisalpeter gewonnen. Durch Umkrystallisieren wird daraus reiner Salpeter dargestellt.

2) Wird kohlensaures Natrium mit Salpetersäure neutralisiert, so entsteht salpetersaures Natrium und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$$Na^2CO^3,10H^2O + 2HNO^3 = 2NaNO^3 + CO^2 + 11H^2O$$

Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (286) — Salpetersäure (2 . 63) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) (2 . 85) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

Eigenschaften. 1) Das salpetersaure Natrium bildet farblose, glasglänzende, stumpfe Rhomboeder, die in Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es und verwandelt sich, stärker erhitzt, in salpetrigsaures Natrium unter Entweichen von Sauerstoff (a); bei noch

höherer Temperatur entweicht Stickstoff und Sauerstoff und Natriumoxyd und Natriumdioxyd ist im Rückstand (b).

a. $2NaNO^3 = 2NaNO^2 + O^2$

Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) — Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit) — Sauerstoff

b. $8NaNO^2 = 2Na^2O + 2Na^2O^2 + 4N^2 + 5O^2$

Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit) — Natriumoxyd — Natriumdioxyd — Stickstoff — Sauerstoff

2) Mit brennbaren Stoffen, wie Kohle, Schwefel etc. erhitzt, findet Verpuffung statt, indem diese Stoffe oxydiert werden.

3) Werden gleiche Moleküle salpetersaures Natrium und Schwefelsäure erhitzt, so destilliert Salpetersäure und saures schwefelsaures Natrium bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von saurem schwefelsaurem Natrium Nr. 2.

4) Werden gesättigte Lösungen von salpetersaurem Natrium und Chlorkalium gekocht, so scheidet sich Chlornatrium aus und salpetersaures Kalium ist in Lösung. Es beruht hierauf die Darstellung des Kalisalpeters aus Chilisalpeter.

Formel siehe bei Darstellung von salpetersaurem Kalium Nr. 3 Seite 270.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Natrium nitricum.**

1) Farblose, durchsichtige, rhomboedrische, an trockener Luft unveränderliche Krystalle von salzig kühlendem, bitterlichem Geschmack, in 1,5 Teilen Wasser und in 50 Teilen Weingeist löslich. Am Oehre des Platindrahtes erhitzt, färbt es die Flamme gelb; dieselbe, durch ein blaues Glas betrachtet, darf nur vorübergehend rot erscheinen; eine bleibende Rötung würde Kaliumverbindungen anzeigen.

2) Die wässerige Lösung mit Schwefelsäure und überschüssiger schwefelsaurer Eisenoxydullösung (1 = 3) gemischt, färbt sich braunschwarz. Die Schwefelsäure macht die Salpetersäure aus dem salpetersauren Natrium frei (a), erstere oxydiert einen Teil des Eisensalzes zu schwefelsaurem Eisenoxyd unter Freiwerden von Stickoxyd (b), und dieses wird von einem andern Teil des Eisensalzes mit braunschwarzer Farbe absorbiert.

a. *Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Natrium Nr. 1 b.*
b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 6 Seite 59.*

3) Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch oxalsaures Ammonium, noch durch salpetersaures Silber verändert werden. Metalle (Kupfer, Blei) würden durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt (a), salpetersaures Calcium würde durch oxalsaures Ammonium als oxalsaures Calcium (b) und Chlornatrium durch salpetersaures Silber als Chlorsilber (c) niedergeschlagen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium nitricum Nr. 3 a Seite 272.*

b. $Ca(NO^3)^2 + (NH^4)^2C^2O^4 + H^2O = CaC^2O^4,H^2O + 2(NH^4)NO^3$

Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat) — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat) — Wasser — Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

c. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c.*

4) 20 ccm der wässerigen Lösung (1 = 20) mit 6 Tropfen salpetersaurer Baryumlösung versetzt dürfen sich innerhalb 2 Minuten nicht trüben. Eine sofortige Trübung würde einen gröfseren Gehalt als 0,05 gr schwefelsaures Natrium anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b.

5) 5 ccm derselben Lösung mit wenig Zinnfeile und 10 Tropfen Salpetersäure kurze Zeit stehen gelassen dürfen zugesetztes Chloroform nicht violett färben. Zinnfeile löst sich in Salpetersäure als salpetersaures Zinnoxyd unter Freiwerden von salpetriger Säure (a). Ist jodsaures Natrium zugegen, so wird Jodsäure durch die Salpetersäure in Freiheit gesetzt (b) und die Jodsäure setzt sich mit der salpetrigen Säure um in freies Jod, Salpetersäure und Wasser (c). Ist Jodnatrium zugegen, so setzt sich auch dieses mit der salpetrigen Säure um in freies Jod, salpetrigsaures Natrium, Stickstoffoxyd und Wasser (d). Das freie Jod löst sich in Chloroform mit violetter Farbe.

a.	Sn	+	$6HNO^3$	=	$Sn(NO^3)^4$	+	$2HNO^2$	+	$2H^2O$
	Zinn		Salpetersäure		Salpetersaures Zinnoxyd (Stanninnitrat)		Salpetrige Säure		Wasser

b.	$NaJO^3$	+	HNO^3	=	$NaNO^3$	+	HJO^3
	Jodsaures Natrium (Natriumjodat)		Salpetersäure		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Jodsäure

c.	$2HJO^3$	+	$5HNO^2$	=	$5HNO^3$	+	H^2O	+	J^2
	Jodsäure		Salpetrige Säure		Salpetersäure		Wasser		Jod

d.	$2NaJ$	+	$4HNO^2$	=	$2NaNO^2$	+	$2H^2O$	+	$2NO$	+	J^2
	Jodnatrium (Natriumjodid)		Salpetrige Säure		Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit)		Wasser		Stickstoffoxyd		Jod

---

Phosphorsaure Salze des Natriums.

a. Natriumsalze der dreibasischen (trihydrischen) Phosphorsäure.

Neutrales phosphorsaures Natrium (Natriumphosphat) — $Na^3PO^4, 12H^2O$

Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat) — $Na^2HPO^4, 12H^2O$

Zweifach saures phosphorsaures Natrium (Natriumdihydrophosphat) — NaH^2PO^4, H^2O.

b. Natriumsalze der zweibasischen Phosphorsäure (Pyrophosphorsäure.)

Neutrales pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat) — $Na^4P^2O^7, 10H^2O$

Saures pyrophosphorsaures Natrium (Natriumhydropyrophosphat) — $Na^2H^2P^2O^7$.

c. Natriumsalz der einbasischen Phosphorsäure (Metaphosphorsäure).

Metaphosphorsaures Natrium $NaPO^3$.
(Natriummetaphosphat)

Neutrales phosphorsaures Natrium.

(Natriumphosphat. Trinatriumorthophosphat.)

$$Na^3PO^4,12H^2O = O''=P^v\begin{cases}O''-Na' \\ O''-Na' \\ O''-Na'\end{cases} + 12H^2O =$$

$$PO\begin{cases}ONa \\ ONa \\ ONa\end{cases} + 12H^2O$$

Molekulargewicht = 420.

Darstellung. Wird die Lösung von einfach saurem phosphorsaurem Natrium mit Natriumhydroxyd versetzt und konzentriert, so krystallisiert neutrales phosphorsaures Natrium.

Na^2HPO^4	+	$NaOH$	+	$11H^2O$	=	$Na^3PO^4,12H^2O$
Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatriumhydrophosphat)		Natriumhydroxyd		Wasser		Neutrales phosphorsaures Natrium (Trinatriumorthophosphat)

Eigenschaften. Wird die Lösung des Salzes mit salpetersaurem Silber versetzt, so scheidet sich neutrales phosphorsaures Silber aus und die Lösung, welche salpetersaures Natrium enthält, reagiert neutral.

Na^3PO^4	+	$3AgNO^3$	=	Ag^3PO^4	+	$3NaNO^3$
Neutrales phosphorsaures Natrium (Trinatriumorthophosphat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Neutrales phosphorsaures Silber (Silberorthophosphat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Einfach saures phosphorsaures Natrium.

(Dinatriumorthophosphat. Zweibasisch phosphorsaures Natrium. Anderthalbfach phosphorsaures Natrium. Gewöhnliches phosphorsaures Natrium.)

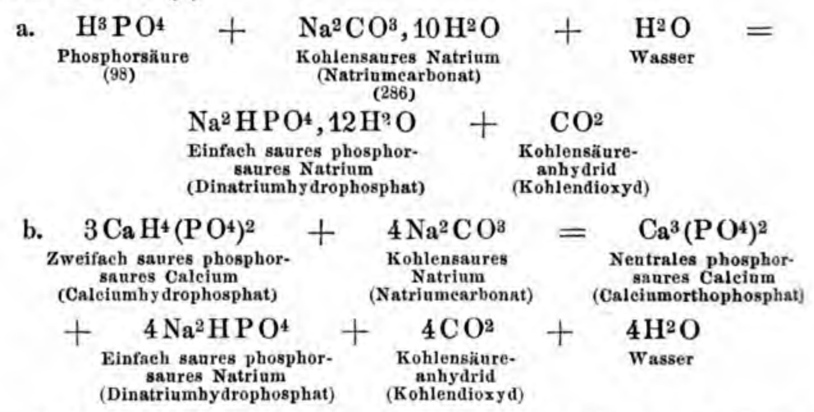
$$Na^2HPO^4,12H^2O = O''=P^v\begin{cases}O''-Na' \\ O''-Na' \\ O''-H'\end{cases} + 12H^2O =$$

$$PO\begin{cases}ONa \\ ONa \\ OH\end{cases} + 12H^2O$$

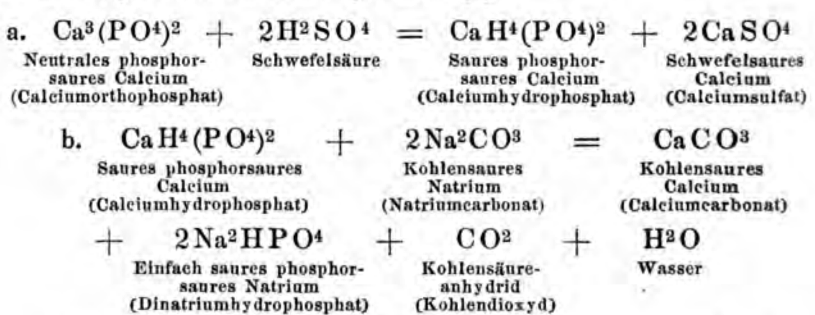
Molekulargewicht = 358.

Darstellung. 1) Versetzt man erwärmte Phosphorsäure mit

kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaktion und verdampft zur Krystallisation, so krystallisiert einfach saures phosphorsaures Natrium (a). Hierzu läfst sich die aus Knochen dargestellte Phosphorsäure (siehe Darstellung der Orthophosphorsäure Nr. 4 S. 144) verwenden; doch enthält dieselbe stets mehr oder weniger zweifach saures phosphorsaures Calcium und Magnesium gelöst, die beim Neutralisieren mit kohlensaurem Natrium als neutrale phosphorsaure Salze gefällt werden (b).



2) Im grofsen digeriert man Knochenasche, welche zum gröfsten Teil aus neutralem phosphorsaurem Calcium besteht, mit verdünnter Schwefelsäure. Es löst sich zweifach saures phosphorsaures Calcium und schwefelsaures Calcium scheidet sich ab (a). Wird die Lösung mit kohlensaurem Natrium versetzt, so scheidet sich kohlensaures Calcium aus und einfach saures phosphorsaures Natrium ist in Lösung, die zur Krystallisation verdampft wird (b).



Eigenschaften. 1) Das einfach saure phosphorsaure Natrium krystallisiert in farblosen, durchscheinenden, monoklinen Säulen, die an der Luft leicht verwittern. Bis 100° erhitzt verliert es alles Krystallwasser; an feuchter Luft nimmt das wasserfreie Salz 7 Moleküle

Wasser wieder auf. Wird das wasserfreie Salz stärker erhitzt, so verwandelt es sich in pyrophosphorsaures Natrium.

$2Na^2HPO^4$	=	$Na^4P^2O^7$	+	H^2O
Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)		Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat)		Wasser

2) Die wässerige Lösung des Salzes nimmt grofse Mengen Kohlensäureanhydrid auf und verwandelt sich in zweifach saures phosphorsaures Natrium und saures kohlensaures Natrium.

Na^2HPO^4	+	CO^2	+	H^2O	=
Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser	

NaH^2PO^4	+	$NaHCO^3$
Zweifach saures phosphorsaures Natrium (Natriumdihydrophosphat)		Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat)

3) Versetzt man die Lösung des Salzes mit Natriumhydroxyd und konzentriert sie, so scheiden sich Krystalle von neutralem phosphorsaurem Natrium aus (a). Versetzt man dieselbe mit Phosphorsäure oder Salpetersäure und fügt Weingeist hinzu, so scheidet sich zweifach saures phosphorsaures Natrium aus (b und c).

a. *Formel siehe bei Darstellung von neutralem phosphorsaurem Natrium.*

b. Na^2HPO^4	+	H^3PO^4	=	$2NaH^2PO^4$
Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)		Phosphorsäure		Zweifach saures phosphorsaures Natrium (Natriumdihydrophosphat)

c. Na^2HPO^4	+	HNO^3	=	NaH^2PO^4	+	$NaNO^3$
Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatrium-hydrophosphat)		Salpetersäure		Zweifach saures phosphors. Natrium (Natriumdihydrophosphat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

4) Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich gelbes neutrales phosphorsaures Silber ab, und die Lösung, welche salpetersaures Natrium und Salpetersäure enthält, reagiert sauer.

Na^2HPO^4	+	$3AgNO^3$	=	Ag^3PO^4	+	$2NaNO^3$	+	HNO^3
Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatrium-hydrophosphat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Neutrales phosphors. Silber (Silberorthophosphat)		Salpetersaures Natrium (Natrium-nitrat)		Salpetersäure

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Natrium phosphoricum.**

1) Farblose, durchscheinende, an trockener Luft verwitternde Krystalle von schwach salzigem Geschmack und alkalischer Reaction, bei 40° sich verflüssigend und in 5,8 Teilen Wasser löslich.

2) Am Oehre des Platindrahtes erhitzt färbt es die Flamme gelb; durch blaues Glas beobachtet, darf dieselbe nur vorübergehend rot erscheinen. Eine bleibende Röte würde Kaliumverbindungen anzeigen.

3) Die wässerige Lösung gibt mit salpetersaurem Silber einen gelben, in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Silber.

Formel siehe bei den Eigenschaften des phosphorsauren Natriums Nr. 4.

4) Die wässerige Lösung (1 = 20) mit Salzsäure angesäuert darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Metalle, wie Kupfer, Blei, würden dadurch als dunkle Schwefelmetalle, arsenigsaures Natrium nach einiger Zeit als gelbes Schwefelarsen gefällt.

a. $PbCl^2 + H^2S = PbS + 2HCl$

Chlorblei (Bleichlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $2Na^3AsO^3 + 3H^2S + 6HCl =$

Arsenigsaures Natrium (Natriumarsenit) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$As^2S^3 + 6NaCl + 6H^2O$

Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Wasser

5) Die wässerige Lösung (1 = 20) darf mit Salpetersäure angesäuert durch salpetersaures Baryum oder durch salpetersaures Silber nach 3 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Ersteres würde schwefelsaures Natrium durch einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a), letzteres Chlornatrium durch eine Fällung von Chlorsilber anzeigen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 4 c.*

6) Nach Uebersättigen mit Ammoniak entstehe in der Lösung weder durch Schwefelammonium noch durch oxalsaures Ammonium eine Trübung. Schwefelammonium würde Eisen, Kupfer, Blei als Schwefelmetalle (a), oxalsaures Ammonium Kalk als oxalsaures Calcium (b) fällen.

a. $FeH^4(PO^4)^2 + (NH^4)SH + 3NH^3 =$

Saures phosphorsaures Eisenoxydul (Eisenoxydul-dihydrophosphat) — Ammonium-hydrosulfid (Schwefelammonium) — Ammoniak

$FeS + 2(NH^4)^2HPO^4$

Schwefeleisen (Eisensulfür) — Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammonium-hydrophosphat)

b. $CaH^4(PO^4)^2 + (NH^4)^2C^2O^4 + 2NH^3 + H^2O =$

Saures phosphorsaures Calcium (Calciumhydrophosphat) — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat) — Ammoniak — Wasser

$CaC^2O^4, H^2O + 2(NH^4)^2HPO^4$

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammoniumhydrophosphat)

7) 2 gr des Salzes in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure in einer Probierröhre gelöst dürfen, mit Jodlösung bis zum Gelbwerden und hierauf mit einigen Stückchen Zink versetzt, nachdem ein Baumwollpfropfen in das Glas lose eingeschoben und das Probierrohr mit einem Fliefspapier bedeckt wurde, das in der Mitte mit einem Tropfen einer konzentrierten salpetersauren Silberlösung (1 = 2) befeuchtet ist, diese Stelle weder sogleich noch nach einer halben Stunde gelb färben, noch darf die Färbung von der Peripherie aus in braun und schwarz übergehen.

Zink und verdünnte Schwefelsäure entwickeln Wasserstoff unter Bildung von schwefelsaurem Zink (a). Ist eine Sauerstoffverbindung des Arsens zugegen, so wird auch Arsenwasserstoff frei (b). Kommt dieser mit konzentrierter salpetersaurer Silberlösung zusammen, so entsteht zuerst eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber mit salpetersaurem Silber (c), die durch überschüssigen Arsenwasserstoff oder Wasser in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure zerfällt (d).

Der Jodzusatz bezweckt etwa vorhandenes phosphorigsaures Natrium in phosphorsaures Natrium zu verwandeln (e). Würde dieses nicht geschehen, so würde die durch die Schwefelsäure freigemachte phosphorige Säure durch Einwirkung des Wasserstoffs in statu nascendi in Phosphorwasserstoff und Wasser verwandelt (f); ersterer würde aus salpetersaurem Silber ein Gemenge von Phosphorsilber und metallischem Silber abscheiden.

(Der Jodzusatz kann unter Umständen den Nachweis von Arsen verhindern. Siehe darüber Seite 94.)

a. *Formel siehe bei Darstellung von Wasserstoff Nr. 4 Seite 46.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum Nr. 8 b Seite 94.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 8 c.*
d. *Formel siehe ebenda Nr. 8 d.*

e.	Na^2HPO^3	+	J^2	+	H^2O	=	Na^2HPO^4	+	$2HJ$
	Phosphorigsaures Natrium (Natriumphosphit)		Jod		Wasser		Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

f. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum phosphoricum Nr. 8 k Seite 151.*

Oesterr. Pharmac. Natrium phosphoricum.

(Natrum phosphoricum. Phosphas Sodae. Sal mirabilis perlatus.)

Prüfung. 1) Es stellt vierseitige Prismen dar, die durchsichtig sind, aber schnell verwittern, alkalisch reagieren, in 4 Teilen kalten und 2 Teilen heifsen Wassers sich lösen. Die wässerige Lösung soll, mit Chlorbaryum geprüft, einen Niederschlag von einfach saurem phosphorsaurem Baryum geben (a), der nach Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure sich wieder vollkommen löst, indem zweifach saures phosphorsaures Baryum entsteht (b). Ist die Lösung nicht vollkommen, so war schwefelsaures Natrium zugegen und der ungelöste Rückstand ist schwefelsaures Baryum (c).

a.	Na^2HPO^4	+	$BaCl^2$	=	$BaHPO^4$	+	$2NaCl$
	Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Einfach phosphorsaures Baryum (Baryumhydrophosphat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)
b.	$2BaHPO^4$	+	$2HCl$	=	$BaH^4(PO^4)^2$	+	$BaCl^2$
	Einfach phosphorsaures Baryum (Baryumhydrophosphat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Zweifach saures phosphorsaures Baryum (Baryumdihydrophosphat)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)

c. *Formel siehe bei Prüfung von unterschwefligsaurem Natrium Nr. 3 b.*

2) Salpetersaures Silber erzeugt in der wässerigen Lösung des Salzes einen gelben Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Silber (a), das sich auf Zusatz von Salpetersäure vollkommen lösen mufs. Ist die Lösung nicht vollständig, so war Chlornatrium zugegen und der ungelöste Rückstand ist Chlorsilber (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des einfach sauren phosphorsauren Natriums Nr. 4.*
b. *Formel siehe bei der Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c.*

3) Die wässerige Lösung darf nach Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung erleiden; es würde dieses Metalle (Kupfer, Blei) (a) oder arsenigsaures Natrium anzeigen (b).

a. } *Formel siehe bei Prüfung von Natrium phosphoricum (Deutsche Pharmac.)*
b. } *Nr. 3 a und b.*

Zweifach saures phosphorsaures Natrium.

(Natriumdihydroorthophosphat. Einbasisch phosphorsaures Natrium. Dreifach phosphorsaures Natrium.)

$$NaH^2PO^4,H^2O = O''{=}P^v\begin{cases}O''-Na'\\O''-H'\\O''-H'\end{cases} + H^2O = PO\begin{cases}ONa\\OH\\OH\end{cases} + H^2O$$

Molekulargewicht = 138.

Darstellung. Man versetzt die Lösung des einfach sauren phosphorsauren Natriums mit Phosphorsäure (a) oder Salpetersäure (b) und fügt Weingeist hinzu. Es scheidet sich ein krystallinisches Salz von zweifach saurem phosphorsaurem Natrium aus.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des einfach sauren phosphorsauren Natriums Nr. 3 b.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 c.*

Eigenschaften. 1) Die Auflösung des Salzes gibt mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Silber und salpetersaures Natrium und Salpetersäure ist in Lösung; sie reagiert deshalb sauer.

$$NaH^2PO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + NaNO^3 + 2HNO^3$$

NaH^2PO^4	$3AgNO^3$	Ag^3PO^4	$NaNO^3$	$2HNO^3$
Zweifach saures phosphorsaures Natrium (Natrium-dihydrophosphat)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Neutrales phosphorsaures Silber (Silberphosphat)	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)	Salpetersäure

2) Erhitzt man das zweifach saure phosphorsaure Natrium auf 200⁰, so entweicht 1 Molekül Wasser und saures pyrophosphorsaures Natrium bleibt zurück (a); wird bis zum Glühen erhitzt, so entweicht noch 1 Molekül Wasser und metaphosphorsaures Natrium ist im Rückstand (b).

a. $$2NaH^2PO^4 = Na^2H^2P^2O^7 + H^2O$$

$2NaH^2PO^4$	$Na^2H^2P^2O^7$	H^2O
Zweifach saures phosphorsaures Natrium (Natriumdihydrophosphat)	Saures pyrophosphorsaures Natrium (Natriumhydropyrophosphat)	Wasser

b. $$Na^2H^2P^2O^7 = 2NaPO^3 + H^2O$$

$Na^2H^2P^2O^7$	$2NaPO^3$	H^2O
Saures pyrophosphorsaures Natrium (Natriumhydropyrophosphat)	Metaphosphorsaures Natrium (Natriummetaphosphat)	Wasser

Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat).

$$Na^4P^2O^7, 10H^2O = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\; O'' - Na' \\ O'' = P^v\!\!<\!\!-O'' - Na' \\ \quad\quad\quad\;\; >O'' \\ O'' = P^v\!\!<\!\!-O'' - Na' \\ \quad\quad\quad\;\; O'' - Na' \end{array} + 10H^2O =$$

$$O\left\{\begin{array}{l} PO\left\{\begin{array}{l} O\,Na \\ O\,Na \end{array}\right. \\ PO\left\{\begin{array}{l} O\,Na \\ O\,Na \end{array}\right. \end{array}\right. + 10H^2O$$

Darstellung. Wird einfach saures phosphorsaures Natrium geglüht, so entweicht Wasser und pyrophosphorsaures Natrium bleibt zurück. Man löst den Rückstand in Wasser und läfst krystallisieren.

Formel siehe bei den Eigenschaften des einfach sauren phosphorsauren Natriums Nr. 1.

Eigenschaften. Die Lösung des Salzes erzeugt mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber.

$Na^4P^2O^7$	+	$4AgNO^3$	=	$Ag^4P^2O^7$	+	$4NaNO^3$
Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Pyrophosphorsaures Silber (Silberpyrophosphat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Saures pyrophosphorsaures Natrium
(Natriumhydropyrophosphat).

$$Na^2H^2P^2O^7 = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\; O'' - Na' \\ O'' = P^v\!\!<\!\!-O'' - H' \\ \quad\quad\quad\;\; >O'' \\ O'' = P^v\!\!<\!\!-O'' - H' \\ \quad\quad\quad\;\; O'' - Na' \end{array} = O\left\{\begin{array}{l} PO\left\{\begin{array}{l} O\,Na \\ O\,H \end{array}\right. \\ PO\left\{\begin{array}{l} O\,H \\ O\,Na \end{array}\right. \end{array}\right.$$

Darstellung. 1) Wird zweifach saures pyrophosphorsaures Natrium auf 200° erhitzt, so entweicht 1 Molekül Wasser und saures pyrophosphorsaures Natrium bleibt zurück.

Formel siehe bei den Eigenschaften des zweifach sauren phosphorsauren Natriums Nr. 2 a.

2) Löst man pyrophosphorsaures Natrium in Essigsäure und setzt Weingeist zu, so scheidet sich saures pyrophosphorsaures Natrium aus und essigsaures Natrium ist in Lösung.

$Na^4P^2O^7$	+	$2C^2H^4O^2$	=	$Na^2H^2P^2O^7$	+	$2NaC^2H^3O^2$
Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat)		Essigsäure		Saures pyrophosphorsaures Natrium (Natriumhydropyrophosphat)		Essigsaures Natrium (Natriumacetat)

Metaphosphorsaures Natrium (Natriummetaphosphat).

$$NaPO^3, 2H^2O = O''=P^v \begin{cases} O'' \\ O''-Na' \end{cases} + 2H^2O =$$

$$PO \begin{Bmatrix} O \\ ONa \end{Bmatrix} + 2H^2O$$

Darstellung. 1) Erhitzt man zweifach saures phosphorsaures Natrium zum Glühen, so entweicht Wasser und metaphosphorsaures Natrium bleibt zurück.

NaH^2PO^4	=	$NaPO^3$	+	H^2O
Zweifach saures phosphorsaures Natrium (Natriumdihydrophosphat)		Metaphosphorsaures Natrium (Natrium-metaphosphat)		Wasser

2) Wird phosphorsaures Natrium-Ammonium zum Glühen erhitzt, so entweicht Wasser und Ammoniak und metaphosphorsaures Natrium bleibt zurück.

$Na(NH^4)HPO^4$	=	$NaPO^3$	+	H^2O	+	NH^3
Phosphorsaures Natrium-Ammonium (Natrium-ammoniumphosphat)		Metaphosphorsaures Natrium (Natrium-metaphosphat)		Wasser		Ammoniak

Eigenschaften. Das metaphosphorsaure Natrium stellt entweder eine glasige, an der Luft feucht werdende Masse dar, oder Krystalle mit 2 Molekülen Krystallwasser. Die Lösung desselben gibt mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag von metaphosphorsaurem Silber.

$NaPO^3$	+	$AgNO^3$	=	$AgPO^3$	+	$NaNO^3$
Metaphosphorsaures Natrium (Natrium-metaphosphat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Metaphosphorsaures Silber (Silbermetaphosphat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit).

$$NaClO = Cl'-O''-Na' = Cl(ONa).$$

Molekulargewicht = 74,5.

Das unterchlorigsaure Natrium ist nur in Lösung bekannt und diese führt den Namen Eau de Labarraque.

Darstellung. 1) Man leitet Chlor in eine kalte wässerige Lösung von Natriumhydroxyd oder kohlensaurem Natrium. Es bildet sich unterchlorigsaures Natrium und Chlornatrium (a). Leitet man Chlor im Ueberschufs ein, so enthält die Lösung auch unterchlorige Säure, indem das unterchlorigsaure Natrium mit Chlor und Wasser sich umsetzt in Chlornatrium und unterchlorige Säure (b).

a. $2NaOH + Cl^2 = NaClO + NaCl + H^2O$

Natriumhydroxyd — Chlor — Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Wasser

$Na^2CO^3 + Cl^2 = NaClO + NaCl + CO^2$

Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Chlor — Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $NaClO + Cl^2 + H^2O = NaCl + 2HClO$

Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit) — Chlor — Wasser — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Unterchlorige Säure

2) Wird die wässerige Lösung von Chlorkalk mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium versetzt, so scheidet sich kohlensaures Calcium aus und in der Lösung ist unterchlorigsaures Natrium und Chlornatrium.

$CaOCl^2 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + NaClO + NaCl$

Unterchlorigsaures Calcium mit Chlorcalcium — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

E i g e n s c h a f t e n. 1) Die Lösung des unterchlorigsauren Natriums ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche chlorähnlich riecht und sich beim Erwärmen oder im Sonnenlichte zersetzt, indem Sauerstoff frei wird und sich chlorsaures, chlorigsaures Natrium und Chlornatrium bildet.

$12NaClO = O^2 + 2NaClO^3 + 2NaClO^2 + 8NaCl$

Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit) — Sauerstoff — Chlorsaures Natrium (Natriumchlorat) — Chlorigsaures Natrium (Natriumchlorit) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

2) Wird die Lösung mit einer Säure, wie Schwefelsäure, Essigsäure etc. versetzt, so wird unterchlorige Säure frei, zugleich aber aus dem Chlornatrium auch Chlorwasserstoffsäure (a), welch' beide sich umsetzen in Chlor und Wasser (b). Die Lösung des unterchlorigsauren Natriums wirkt für sich, noch mehr auf Zusatz einer Säure, oxydierend. So verwandelt sie schwefelsaures Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd (c).

a. $NaClO + NaCl + H^2SO^4 =$

Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Schwefelsäure

$HClO + HCl + Na^2SO^4$

Unterchlorige Säure — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b. $HClO + HCl = Cl^2 + H^2O$

$HClO$	HCl	Cl^2	H^2O
Unterchlorige Säure	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Chlor	Wasser

c. $NaClO + 2FeSO^4 + H^2SO^4 = Fe^2(SO^4)^3 + NaCl + H^2O$

$NaClO$	$2FeSO^4$	H^2SO^4	$Fe^2(SO^4)^3$	$NaCl$	H^2O
Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit)	Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)	Schwefelsäure	Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Wasser

3) Fein verteiltes Arsen, sowie die Arsenflecken, welche durch Abkühlen der Arsenwasserstoffgasflamme erhalten werden, lösen sich in unterchlorigsaurer Natriumlösung, indem Arsensäure gebildet wird. Antimonflecken werden dadurch nicht gelöst.

$$As^4 + 10NaClO + 6H^2O = 4H^3AsO^4 + 10NaCl$$

As^4	$10NaClO$	$6H^2O$	$4H^3AsO^4$	$10NaCl$
Arsen	Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit)	Wasser	Arsensäure	Chlornatrium (Natriumchlorid)

Natriumsalze der Borsäure.

Pyroborsaures Natrium $Na^2B^4O^7, 10H^2O$
Metaborsaures Natrium $NaBO^2, 4H^2O$.

Pyroborsaures Natrium (Natriumpyroborat; Borax).

$$Na^2B^4O^7, 10H^2O = \begin{array}{l} \quad O'' - B''' = O'' \\ B''' \langle O'' - O'' - Na' \\ \quad O'' \\ B''' \langle O'' - O'' - Na' \\ \quad O'' - B''' = O'' \end{array} + 10H^2O =$$

$$O\left\{\begin{array}{l} B\left\{\begin{array}{l} OBO \\ ONa \end{array}\right. \\ B\left\{\begin{array}{l} ONa \\ OBO \end{array}\right. \end{array}\right. + 10H^2O$$

Molekulargewicht = 382.

Vorkommen. Der Borax findet sich im rohen Zustande in Indien als Tinkal und ist in vielen Seen Chinas, Thibets, Indiens und Kaliforniens gelöst.

Gewinnung und Darstellung. 1) Man reinigt den Tinkal durch Waschen mit verdünnter Natronlauge, um die fettige Substanz zu entfernen, und durch Umkrystallisieren.

2) Man neutralisiert die in Toskana gewonnene Borsäure mit kohlensaurem Natrium und bringt die Lösung zur Krystallisation.

$4H^3BO^3$	+	$Na^2CO^3, 10H^2O$	=			
Borsäure		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)				
$Na^2B^4O^7, 10H^2O$	+	CO^2	+	$6H^2O$		
Pyroborsaures Natrium (Natriumpyroborat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser		

3) Aus dem in Amerika vorkommenden Mineral, Boronatrocalcit, welches aus pyroborsaurem Calcium und Natrium besteht, wird Borax gewonnen, indem man dasselbe mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium kocht; es scheidet sich kohlensaures Calcium ab und metaborsaures und pyroborsaures Natrium bleibt gelöst. Beim Konzentrieren der Lösung krystallisiert letzteres aus.

$NaCaB^5O^9, 5H^2O$	+	Na^2CO^3	+	$5H^2O$	=
Boronatrocalcit		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Wasser	
$CaCO^3$	+	$Na^2B^4O^7, 10H^2O$	+	$NaBO^2$	
Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Pyroborsaures Natrium (Natriumpyroborat)		Metaborsaures Natrium (Natriummetaborat)	

Eigenschaften. 1) Das pyroborsaure Natrium krystallisiert in durchsichtigen, farblosen Prismen mit 10 Molekülen Krystallwasser; aus einer konzentrierten Lösung über 60° krystallisiert es in Oktaëdern und enthält nur 5 Moleküle Krystallwasser. Die Krystalle verwittern oberflächlich. Wird eine heifse Lösung des Borax mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, so scheidet sich beim Erkalten Borsäure aus.

Formel siehe bei Darstellung der Borsäure Nr. 1 Seite 203.

2) Wird eine siedende Lösung des Borax mit Chlorammonium versetzt, so entweicht Ammoniak, beim Erkalten scheidet sich Borsäure aus und Chlornatrium ist in Lösung.

$Na^2B^4O^7$	+	$2NH^4Cl$	+	$5H^2O$	=
Pyroborsaures Natrium (Natriumpyroborat)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Wasser	
$4B(OH)^3$	+	$2NaCl$	+	$2NH^3$	
Borsäure		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Ammoniak	

3) Eine kalt gesättigte Boraxlösung vermag grofse Mengen Kohlensäureanhydrid zu absorbieren, indem Borsäure frei wird und sich saures kohlensaures Natrium bildet.

$Na^2B^4O^7$	+	$7H^2O$	+	$2CO^2$	=	$2NaHCO^3$	+	$4B(OH)^3$
Pyroborsaures Natrium (Natrium-pyroborat)		Wasser		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Saures kohlensaures Natrium (Natrium-hydrocarbonat)		Borsäure

4) Wird Borax geglüht, so bläht er sich auf, indem er sein Krystallwasser verliert; in Rotglut schmilzt er zu einem farblosen Glase, das Metalloxyde mit charakteristischer Färbung aufzulösen vermag.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Borax.

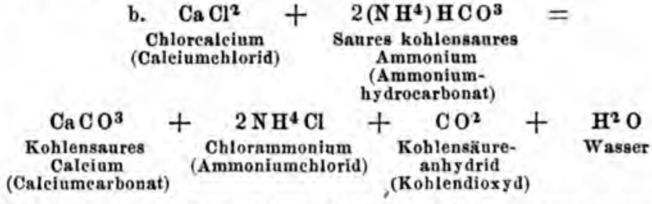
1) Harte, weifse Krystalle oder krystallinische Stücke, welche sich in 17 Teilen kalten, die Hälfte ihres Gewichtes siedenden Wassers und reichlich in Glycerin lösen, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässerige Lösung färbt Curcumapapier auf Zusatz von wenig Salzsäure braun. Die Salzsäure macht Borsäure frei und diese wirkt auf das Curcumapapier. (Die Färbung wird erst beim Trocknen des Curcumapapiers deutlich.)

Formel siehe bei Darstellung der Borsäure Nr. 1 Seite 203.

2) Am Oehre des Platindrahtes färbt der Borax die Flamme gelb.

3) Die wässerige Lösung (1 = 50) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch kohlensaures Ammonium verändert werden. Metalle (Kupfer, Blei) würde Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall (a), Kalk würde kohlensaures Ammonium als kohlensaures Calcium fällen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Natrium phosphoricum Nr. 4 a.*



4) Die wässerige Lösung (1 = 50) darf mit Salpetersäure angesäuert nicht aufbrausen, was kohlensaures Natrium anzeigen würde (a); auch darf die angesäuerte Lösung weder durch salpetersaures Baryum, noch durch salpetersaures Silber nach 5 Minuten mehr als opalisierend getrübt werden. Eine sogleich eintretende Trübung würde im ersteren Falle einen zu grofsen Gehalt an schwefelsaurem Natrium (b), im letzteren einen solchen von Chlornatrium (c) anzeigen.

a. Na^2CO^3	+	$2HNO^3$	=	$2NaNO^3$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Salpetersäure		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

b. *Formel siehe bei der Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 4 c.*

Oesterr. Pharmac. Natrium boracicum.

(Natrum boracicum. Natrum boricum. Boras Sodae. Borax depurata. Borax Veneta.)

Prüfung. Die prismatischen Krystalle sind farblos, an der Luft verwitternd, schmelzen in der Hitze und verwandeln sich in eine schwammige Masse — gebrannten Borax. Sie lösen sich in 12 Teilen kalten und in 2 Teilen siedenden Wassers. Schwefelwasserstoffwasser darf die wässerige Lösung nicht trüben, was Metalle (Kupfer, Blei) anzeigen würde.

Formel siehe bei Prüfung von Natrium phosphoricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 a.

Metaborsaures Natron (Natriummetaborat).

$$NaBO^2, 4H^2O = B''' \begin{cases} O'' \\ O'' - Na' \end{cases} + 4H^2O =$$

$$B \begin{cases} O \\ ONa \end{cases} + 4HO.$$

Darstellung. Wird pyroborsaures Natrium mit kohlensaurem Natrium zusammengeschmolzen, so entweicht Kohlensäureanhydrid und metaborsaures Natrium bleibt zurück. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und zur Krystallisation verdampft.

$$\underset{\text{Pyroborsaures Natrium (Natriumpyroborat)}}{Na^2B^4O^7} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)}}{Na^2CO^3} + \underset{\text{Wasser}}{16H^2O} =$$

$$\underset{\text{Metaborsaures Natrium (Natriummetaborat)}}{4(NaBO^2, 4H^2O)} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)}}{CO^2}$$

Natriumsalze der Kieselsäure (Natriumsilicate).

Vorkommen. Die kieselsauren Salze des Natriums sind Bestandteile vieler Mineralien und des Glases.

Metakieselsaures Natrium (Natriummetasilicat).

$$Na^2SiO^3 = O'' = Si^{IV} \begin{cases} O'' - Na' \\ O'' - Na' \end{cases} = SiO \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases}$$

Darstellung. Schmilzt man gleiche Moleküle Kieselsäure und kohlensaures Natrium zusammen, so bildet sich metakieselsaures Natrium (a). Auch beim Lösen von 1 Molekül Kieselsäure in 2 Molekülen Natriumhydroxyd wird diese Verbindung gebildet.

a. $$\underset{\text{Kieselsäure (Siliciumsäure)}}{SiO^2} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)}}{Na^2CO^3} = \underset{\text{Metakieselsaures Natrium (Natriummetasilicat)}}{Na^2SiO^3} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)}}{CO^2}$$

b. $$\underset{\text{Kieselsäure (Siliciumsäure)}}{SiO^2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} = \underset{\text{Metakieselsaures Natrium (Natriummetasilicat)}}{Na^2SiO^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Dreifach kieselsaures Natrium (Natriumtrisilicat).

$$Na^2Si^3O^7 = Si^3O^5 \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases}$$

Vierfach kieselsaures Natrium (Natriumtetrasilicat).

$$Na^2Si^4O^9 = Si^4O^7 \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases}$$

Diese beiden Polykieselsäuren entstehen beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natrium, überschüssiger Kieselsäure und Kohle (a) oder beim Auflösen von amorpher Kieselsäure in heifser Natronlauge (b). Je nach der Menge der Kieselsäure entsteht dreifach oder vierfach kieselsaures Natrium.

a. $3SiO^2$	+	Na^2CO^3	+	C	=	$Na^2Si^3O^7$	+	2CO
Kieselsäure (Siliciumsäure)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlenstoff		Dreifach kieselsaures Natrium (Natriumtrisilicat)		Kohlenoxyd

b. $4SiO^2$	+	$2NaOH$	=	$Na^2Si^4O^9$	+	H^2O
Kieselsäure (Siliciumsäure)		Natriumhydroxyd		Tetrakieselsaures Natrium (Natriumtetrasilicat)		Wasser

Eigenschaften. Die Natriumsilicate stellen gelbliche bis bräunliche Massen dar, die sich in Wasser zu einer gelblichen, syrupdicken Flüssigkeit lösen. Das Natronwasserglas ist eine Lösung von dreifach und vierfach kieselsaurem Natrium.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Liquor Natrii silicici.**

1) Klare, farblose oder schwach gelblich gefärbte, alkalisch reagierende Flüssigkeit von 1,30 bis 1,40 spez. Gewicht, welche durch Säuren gallertartig gefällt wird, indem sich gallertartige Kieselsäure ausscheidet.

$Na^2Si^3O^7$	+	H^2SO^4	+	$5H^2O$	=	$3Si(OH)^4$	+	Na^2SO^4
Dreifach kieselsaures Natrium (Natriumtrisilicat)		Schwefelsäure		Wasser		Gallertartige Kieselsäure		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

2) Mit Salzsäure übersättigt scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus (a), die beim Abdampfen zur Trockne unter Austritt von Wasser in Tetrakieselsäure übergeht (b); wird dieser Rückstand mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, so darf er sich nicht färben, was Metalle (Kupfer, Blei) anzeigen würde (c). Mit wenig Wasser übergossen hinterbleibt Tetrakieselsäure und Chlornatrium wird gelöst, weshalb 1 Tropfen dieser Lösung am Oehre des Platindrahtes verdampft und weiter erhitzt die Flamme gelb färbt.

a. $Na^2Si^3O^7$	+	$2HCl$	+	$5H^2O$	=	$3Si(OH)^4$	+	$2NaCl$
Dreifach kieselsaures Natrium (Natriumtrisilicat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Wasser		Gallertartige Kieselsäure		Chlornatrium (Natriumchlorid)

b. $4Si(OH)^4$	=	$H^4Si^4O^{10}$	+	$6H^2O$
Gallertartige Kieselsäure		Tetrakieselsäure		Wasser

c. *Formel siehe bei Prüfung von Natrium phosphoricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 a.*

Oesterr. Pharmac. Natrium silicicum.

Prüfung. Spez. Gew. = 1,4. Wird es mit Weingeist von 90 % bis zu einem Viertel seines Gewichtes gemischt, so mufs es einen Niederschlag geben; tritt er nicht auf, so enthält das Präparat freies Natriumhydroxyd. Ein derartiges Präparat wird verbessert durch Kochen der Flüssigkeit mit frisch gefällter Kieselsäure.

Formel siehe oben bei Darstellung des dreifach- und vierfach kieselsauren Natriums b.

Haloidsalze des Natriums.

Chlornatrium (Natriumchlorid, Kochsalz).

$NaCl$.

Molekulargewicht = 58,5.

Vorkommen. Das Kochsalz findet sich in der Natur als Steinsalz, dann im Meerwasser und in den Salzsoolen gelöst.

Gewinnung und Darstellung. 1) Es wird bergmännisch gewonnen aus Steinsalzlagern oder durch Versieden der natürlichen oder künstlichen Soolen.

2) Aus dem Meerwasser wird es gewonnen durch freiwillige Verdunstung desselben oder durch Gefrierenlassen, Entfernen des Eises und Abdampfen der konzentrierten Lösung.

3) Wird kohlensaures Natrium mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert, so wird Chlornatrium gebildet und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$$Na^2CO^3, 10H^2O + 2HCl = 2NaCl + CO^2 + 11H^2O$$

$Na^2CO^3, 10H^2O$	$2HCl$	$2NaCl$	CO^2	$11H^2O$
Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (286)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5)	Chlornatrium (Natriumchlorid) (2 . 58,5)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

Eigenschaften. 1) Das Chlornatrium krystallisiert in wasserfreien, luftbeständigen Würfeln, die in heifsem Wasser kaum mehr löslich sind, als in kaltem. Wird Chlornatrium mit Schwefelsäure erwärmt, so entweicht Chlorwasserstoff und schwefelsaures Natrium bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Acidum hydrochloricum Nr. 3 a und b Seite 111.

2) Wird Chlornatrium mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erwärmt, so wird Chlor frei und schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Manganoxydul und Wasser gebildet.

Formel siehe bei Darstellung von Chlor Nr. 3 Seite 106.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Natrium chloratum.

1) Weifse, würfelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver von salzigem Geschmack, in 2,7 Teilen Wasser löslich. Am Oehre des Platindrahtes

färbt es die Flamme gelb; seine wässerige Lösung gibt mit salpetersaurem Silber einen weifsen, käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Chlorsilber.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c.

2) Die wässerige Lösung (1 = 20) sei neutral; eine alkalische Reaktion würde kohlensaures Natrium anzeigen. Die Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium, noch durch salpetersaures Baryum verändert. Schwefelwasserstoff würde Metalle (Kupfer, Blei) als Schwefelmetalle (a), Schwefelammonium Eisen als Schwefeleisen (b), salpetersaures Baryum würde schwefelsaures Natrium als schwefelsaures Baryum (c) fällen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Natrium phosphoricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 a.*

b. $2Fe^2Cl^6$	+	$12(NH^4)SH$	=	$4FeS$	+	$12NH^4Cl$	+	$6H^2S$	+	S^2
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Ammonium-hydrosulfid (Schwefel-ammonium)		Schwefel-eisen (Eisensulfür)		Chlor-ammmonium (Ammonium-chlorid)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)		Schwefel

c. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b.*

3) Obige wässerige Lösung darf nach Zusatz von Ammoniak weder durch oxalsaures Ammonium, noch durch phosphorsaures Natrium verändert werden. Oxalsaures Ammonium würde Calciumsalze als oxalsaures Calcium (a), phosphorsaures Natrium Magnesiumsalze als phosphorsaures Ammonium-Magnesium (b) fällen.

a. $CaCl^2$	+	$(NH^4)^2C^2O^4$	+	H^2O	=	CaC^2O^4, H^2O	+	$2NH^4Cl$
Chlor-calcium (Calcium-chlorid)		Oxalsaures Ammonium (Ammonium-oxalat)		Wasser		Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)		Chlor-ammonium (Ammonium-chlorid)

b. $MgCl^2$	+	NH^3	+	Na^2HPO^4	+	$6H^2O$	=	
Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		Ammoniak		Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatrium-hydrophosphat)		Wasser		

$Mg(NH^4)PO^4, 6H^2O$	+	$2NaCl$
Phosphorsaures Ammonium-Magnesium (Ammonium-Magnesiumphosphat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)

Bromnatrium (Natriumbromid).

NaBr.

Molekulargewicht = 103.

Darstellung. Das Bromnatrium wird auf analoge Weise wie das Bromkalium aus Brom und den entsprechenden Natriumverbindungen dargestellt (siehe Darstellung des Bromkaliums Seite 291).

Eigenschaften. Das Bromnatrium krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in schiefen rhombischen Säulen mit 2 Molekülen Krystallwasser; über 30° und aus weingeistiger Lösung krystallisiert das Salz in wasserfreien Würfeln.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Natrium bromatum.

1) Weifses, krystallinisches, an trockener Luft unveränderliches Pulver, in 1,8 Teilen Wasser und 5 Teilen Weingeist löslich. Am Oehre des Platindrahtes erhitzt gibt es eine gelbe Flamme, welche durch blaues Glas betrachtet nicht dauernd rot erscheinen darf, was Bromkalium anzeigen würde.

2) Die wässerige Lösung mit wenig Chlorwasser vermischt und mit Aether geschüttelt färbt letzteren rotgelb, indem das Chlor das Brom aus dem Bromnatrium frei macht (a), das sich in Aether löst. Ein Ueberschufs von Chlor ist zu vermeiden, indem das freie Brom sich damit zu Chlorbrom vereinigt (b).

a.	$2 NaBr$	+	Cl^2	=	$2 NaCl$	+	Br^2
	Bromnatrium (Natriumbromid)		Chlor		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Brom

b.	Br^2	+	Cl^2	=	$2 BrCl$
	Brom		Chlor		Chlorbrom

3) Zerriebenes Bromnatrium auf weifsem Porzellan ausgebreitet darf sich nicht sofort gelb färben, wenn ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure darauf gebracht wird. Ist bromsaures Natrium zugegen, so wird dadurch die Bromsäure frei gemacht, zugleich aber auch Bromwasserstoff aus Bromnatrium (a), und beide zersetzen sich in Brom und Wasser (b).

a.	$NaBr$	+	$NaBrO^3$	+	H^2SO^4	=	HBr	+	$HBrO^3$	+	Na^2SO^4
	Bromnatrium (Natriumbromid)		Bromsaures Natrium (Natriumbromat)		Schwefelsäure		Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)		Bromsäure		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b.	$5 HBr$	+	$HBrO^3$	=	$3 Br^2$	+	$3 H^2O$
	Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)		Bromsäure		Brom		Wasser

4) Auf befeuchtetes rotes Lakmuspapier gelegt darf dasselbe die berührten Stellen nicht sogleich violettblau färben, was der Fall wäre, wenn kohlensaures Natrium zugegen.

5) 20 gr der wässerigen Lösung (1 = 20) mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt und mit Chloroform geschüttelt dürfen letzteres nicht violett färben. Wäre Jodnatrium zugegen, so würde durch das Eisenchlorid das Jod frei gemacht unter Bildung von Eisenchlorür und Chlornatrium, während Bromnatrium dadurch nicht zerlegt wird.

$2 NaJ$	+	Fe^2Cl^6	=	J^2	+	$2 FeCl^2$	+	$2 NaCl$
Jodnatrium (Natriumjodid)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Jod		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Chlornatrium (Natriumchlorid)

6) 20 gr derselben Lösung mit 4 Tropfen salpetersaurer Baryumlösung versetzt dürfen sich nicht trüben. Eine weifse Trübung würde schwefelsaures Natrium anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b.

7) 10 ccm einer Lösung von 3 gr scharf getrocknetem Bromnatrium zu 100 Teilen Wasser dürfen nach Zusatz eines Tropfens chromsaurer Kaliumlösung bis zur bleibenden Rötung nicht mehr als 29,6 ccm der Zehntel Normalsilberlösung verbrauchen.

Der chemische Vorgang und die Formeln sind ganz analog denen des Bromkaliums (siehe Prüfung des Bromkaliums Nr. 8 Seite 295). 1 Molekül Bromnatrium (= 103) braucht 1 Molekül salpetersaures Silber (= 170) zur Fällung. 1 Molekül Chlornatrium (= 58,5) braucht ebenfalls 1 Molekül salpetersaures Silber (= 170) zur Fällung.

Die $^1/_{10}$ Normalsilberlösung enthält in 1 Liter 17 gr salpetersaures Silber gelöst; 1 ccm dieser enthält daher 0,017 gr des Silbersalzes, und dieses vermag 0,0103 gr Bromnatrium und 0,00585 gr Chlornatrium zu fällen.

10 ccm obiger Bromnatriumlösung enthalten 0,3 gr Bromnatrium. Diese bedürfen zur Fällung:

$$\begin{array}{ccccccc} & KBr & & ccm & & KBr & \\ & 0,0103 & : & 1 & = & 0,3 & : x \end{array}$$

x = 29,13 ccm der 1/10 Normalsilberlösung.

Die Pharmacopoe gestattet einen Verbrauch von 29,6 ccm (um 0,47 ccm mehr), somit einen geringen Chlornatriumgehalt. Man findet die Menge 1/10 Normalsilberlösung, welche zur Fällung von Chlornatrium verwendet wurde, nach folgender Gleichung:

Die Differenz der Aequivalentgewichte des Bromnatriums und Chlornatriums verhält sich zum Aequivalentgewicht des Bromnatriums, wie der Mehrverbrauch der 1/10 Normalsilberlösung als 29,13 ccm zu x.

Im vorliegenden Falle hat man die Gleichung:

$$(103 - 58,5) : 103 = (29,6 - 29,13) : x$$
$$44,5 : 103 = 0,47 : x$$

x = 1,09 ccm der 1/10 Normalsilberlösung wurden zur Fällung von Chlornatrium verwendet. Zur Fällung von Bromnatrium wurden daher gebraucht 29,6 — 1,09 = 28,51 ccm der 1/10 Normalsilberlösung.

1,09 ccm der 1/10 Normalsilberlösung entsprechen 1,09 × 0,00585 = 0,00637 gr Chlornatrium.

28,51 ccm der 1/10 Normalsilberlösung entsprechen 28,51 × 0,0103 = 0,293652 gr Bromnatrium.

Daraus berechnet sich der Prozentgehalt des Salzes:

$$0,3 : 0,00637 = 100 : x$$
x = 2,12 Prozent Chlornatrium.

$$0,3 : 0,29365 = 100 : x$$
x = 97,88 Prozent Bromnatrium.

Jodnatrium (Natriumjodid).

NaJ.

Molekulargewicht = 150.

Darstellung. Das Jodnatrium wird auf die gleiche Weise wie Jodkalium aus Jod und den entsprechenden Natriumverbindungen dargestellt (siehe Darstellung des Jodkaliums Seite 285).

Eigenschaften. Das Jodnatrium krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekülen Krystallwasser in monoklinen Säulen, bei 40° in wasserfreien Würfeln.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Natrium jodatum.

1) Trockenes, weifses, krystallinisches, an der Luft feucht werdendes Pulver, in 0,9 Teilen Wasser und 3 Teilen Weingeist löslich. Am Oehre des Platindrahtes erhitzt färbt es die Flamme gelb; dieselbe, durch blaues Glas betrachtet, darf nicht dauernd rot erscheinen. Es würde dieses Jodkalium anzeigen.

2) Die wässerige Lösung mit Chlorwasser gemischt und mit Chloroform geschüttelt färbt letzteres violett, indem das durch Chlor frei gemachte Jod sich in Chloroform löst.

$2NaJ$	+	Cl^2	=	$2NaCl$	+	J^2
Jodnatrium (Natriumjodid)		Chlor		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Jod

3) Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Eisen, Kupfer würden als Schwefelmetalle gefällt.

FeJ^2	+	H^2S	=	FeS	+	$2HJ$
Eisenjodür (Ferrojodid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefeleisen (Eisensulfür)		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

4) Obige wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gemischt darf zugesetztes Chloroform nicht violett färben. Wäre jodsaures Natrium zugegen, so würde die Schwefelsäure Jodsäure frei machen, zugleich aber aus dem Jodnatrium Jodwasserstoffsäure (a); beide zersetzen sich in Wasser und Jod, das sich in Chloroform löst (b).

a. NaJ	+	$NaJO^3$	+	H^2SO^4	=	HJ	+	HJO^3	+	Na^2SO^4
Jodnatrium (Natriumjodid)		Jodsaures Natrium (Natriumjodat)		Schwefelsäure		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Jodsäure		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b. $5HJ$	+	HJO^3	=	$3H^2O$	+	$3J^2$
Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Jodsäure		Wasser		Jod

5) Veranlafst man mittels Zink und Salzsäure eine lebhafte Wasserstoffgasentwicklung (a) und fügt die mit Stärkelösung versetzte Lösung des Jodnatriums hinzu, so darf sie sich nicht bläuen. Ist salpetersaures Natrium zugegen, so wird dieses durch den Wasserstoff in statu nascendi zu salpetrigsaurem Natrium reduziert, und letzteres setzt sich mit der Chlorwasserstoffsäure um in Chlornatrium und freie salpetrige Säure (b), welche aus dem Jodnatrium Jod frei macht unter Bildung von Stickstoffoxyd, salpetrigsaurem Natrium und Wasser (c). Das freie Jod färbt das Stärkemehl blau.

Auch bei Gegenwart von jodsaurem Natrium bläut sich die Flüssigkeit, indem die durch die Chlorwasserstoffsäure freigemachte Jodsäure (d) durch den Wasserstoff zu Jod reduziert wird unter Bildung von Wasser (e).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium jodatum Nr. 7 a Seite 289.*

b. $NaNO^3$	+	HCl	+	H^2	=	$NaCl$	+	HNO^2	+	H^2O
Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Wasserstoff		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Salpetrige Säure		Wasser

c. $2NaJ$	+	$4HNO^2$	=	J^2	+	$2NO$	+	$2NaNO^2$	+	$2H^2O$
Jodnatrium (Natriumjodid)		Salpetrige Säure		Jod		Stickstoffoxyd		Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit)		Wasser

d. $NaJO^3$	+	HCl	=	$NaCl$	+	HJO^3
Jodsaures Natrium (Natriumjodat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Jodsäure

e. $2HJO^3$	+	$2H^2$	=	J^2	+	$3H^2O$
Jodsäure		Wasserstoff		Jod		Wasser

6) 20 ccm der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 10 Tropfen salpetersaurer Baryumlösung erst nach 5 Minuten getrübt werden. Eine früher eintretende Trübung würde einen zu grofsen Gehalt an schwefelsaurem Natrium anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b.

7) Wird die wässerige Lösung (1 = 20) mit einem Körnchen schwefelsaurem Eisenoxydul und 1 Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge gelinde erwärmt, so darf sie nicht blau gefärbt erscheinen, wenn sie mit Salzsäure übersättigt wird. Es würde dieses Cyannatrium anzeigen. Der chemische Vorgang ist ganz analog wie bei Prüfung von Kalium jodatum Nr. 9 Seite 290 angegeben.

8) Werden 0,2 gr scharf getrockneten Jodnatriums in 2 ccm Ammoniak gelöst und unter Umschütteln mit 14 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung vermischt, so wird alles Jod als Jodsilber niedergeschlagen (a). Ist Chlornatrium oder Brom-

natrium zugegen, so bildet sich auch Chlorsilber oder Bromsilber (b), das aber in Ammoniak gelöst bleibt. Wird nun das Jodsilber abfiltriert und das Filtrat mit 2 ccm Salpetersäure übersättigt, wobei sich salpetersaures Ammonium bildet, so fällt das Chlorsilber und Bromsilber heraus. Die Flüssigkeit darf sich innerhalb 10 Minuten nicht bis zur Undurchsichtigkeit trüben.

a.	NaJ	+	$AgNO^3$	=	AgJ	+	$NaNO^3$
	Jodnatrium (Natriumjodid) (150)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170)		Jodsilber (Silberjodid)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium jodatum Nr. 10 c Seite 290.*

1 Molekül salpetersaures Silber (= 170) fällt 1 Molekül Jodnatrium (= 150). Die $^1/_{10}$ Normalsilberlösung enthält in 1 Liter 17 gr salpetersaures Silber. 1 ccm der Lösung enthält 0,017 gr des Silbersalzes und vermag 0,015 gr Jodnatrium zu fällen. 14 ccm der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung vermögen daher $0{,}015 \times 14 = 0{,}21$ gr Jodnatrium zu fällen.

Verbindungen des Natriums mit Schwefel.

Die Schwefelverbindungen des Natriums gleichen in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften ganz den entsprechenden Kaliumverbindungen und werden auch auf analoge Weise aus Schwefel und den entsprechenden Natriumverbindungen dargestellt.

Lithium. Li.

Atomgewicht = 7; einwertig.

Vorkommen. Das Lithium findet sich an Kieselsäure gebunden in einigen Mineralien (Lepidolith, Petalit) und an Phosphorsäure gebunden im Triphyllin. Auch kommt es in sehr geringer Menge in einigen Mineralwässern, in der Asche des Tabaks und anderer Pflanzen vor.

Darstellung. Leitet man durch geschmolzenes Chlorlithium einen galvanischen Strom, so scheidet sich am negativen Pole Lithium ab.

Eigenschaften. Das Lithium ist das leichteste aller Metalle. Es ist silberweifs, weich, oxydiert sich an der Luft und zersetzt Wasser, ohne sich zu entzünden. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Lithiumoxyd.

Lithiumsalze.

Erkennung. 1) Die Lithiumsalze färben die nicht leuchtende Flamme karmoisinrot.

2) Aus den Lösungen der Lithiumsalze fällt phosphorsaures Natrium phosphorsaures Lithium (a), und kohlensaures Natrium kohlensaures Lithium (b).

a. $3LiCl$	$+$	Na^2HPO^4	$=$	Li^3PO^4	$+$	$2NaCl$	$+$	HCl
Chlorlithium (Lithiumchlorid)		Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)		Neutrales phosphorsaures Lithium (Lithiumphosphat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $2LiCl$	$+$	Na^2CO^3	$=$	Li^2CO^3	$+$	$2NaCl$
Chlorlithium (Lithiumchlorid)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlensaures Lithium (Lithiumcarbonat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)

Wichtigere Lithiumsalze sind:

Chlorlithium (Lithiumchlorid).

$LiCl.$

Molekulargewicht = 42,5.

Darstellung. 1) Aus dem natürlich vorkommenden Triphyllin, welcher aus phosphorsauren Verbindungen von Lithium, Eisen und Manganoxydul besteht, kann Chlorlithium nach Entfernung des Eisens, Mangans und der Phosphorsäure gewonnen werden.

2) Wird kohlensaures Lithium in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung konzentriert, so krystallisiert Chlorlithium.

Li^2CO^3	$+$	$2HCl$	$=$	$2LiCl$	$+$	CO^2	$+$	H^2O
Kohlensaures Lithium (Lithiumcarbonat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorlithium (Lithiumchlorid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

Kohlensaures Lithium (Lithiumcarbonat).

$$Li^2CO^3 = O''=C^{IV}\begin{cases} O''-Li' \\ O''-Li' \end{cases} = CO\begin{cases} OLi \\ OLi \end{cases}$$

Molekulargewicht = 58.

Darstellung. Wird eine konzentrierte Lösung von Chlorlithium mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium versetzt, so scheidet sich kohlensaures Lithium aus, das mit Weingeist ausgewaschen wird.

$4LiCl$	$+$	$(NH^4)HCO^3 + CO\begin{cases} NH^4O \\ NH^2 \end{cases}$	$+$	NH^3
Chlorlithium (Lithiumchlorid)		Käufliches kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)		Ammoniak

$+$	H^2O	$=$	$2Li^2CO^3$	$+$	$4NH^4Cl$
	Wasser		Kohlensaures Lithium (Lithiumcarbonat)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Lithium carbonicum.**

1) Weifses, beim Erhitzen schmelzendes und beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrendes Pulver, welches sich in 150 Teilen siedenden oder kalten Wassers zu einer alkalischen Flüssigkeit löst, aber in Weingeist unlöslich ist. Salpetersäure löst dasselbe unter Aufbrausen zu salpetersaurem Lithium; die Auflösung färbt die Flamme karminrot.

Li^2CO^3	+	$2HNO^3$	=	$2LiNO^3$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Lithium (Lithiumcarbonat)		Salpetersäure		Salpetersaures Lithium (Lithiumnitrat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

2) Die mit Hilfe von Salpetersäure bewirkte wässerige Lösung (1 = 50) (a) darf weder durch salpetersaures Baryum, noch durch salpetersaures Silber verändert werden. Im ersteren Falle wäre schwefelsaures Lithium (b), im letzteren Chlorlithium zugegen (c).

a. *Formel siehe oben Nr. 1.*

b. Li^2SO^4	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$2LiNO^3$
Schwefelsaures Lithium (Lithiumsulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Lithium (Lithiumnitrat)

c. $LiCl$	+	$AgNO^3$	=	$LiNO^3$	+	$AgCl$
Chlorlithium (Lithiumchlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Salpetersaures Lithium (Lithiumnitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)

3) Obige salpetersaure Lösung darf nach Uebersättigen mit Ammoniak weder durch Schwefelammonium, noch durch oxalsaures Ammonium verändert werden. Im ersteren Falle wäre Eisen (a), im letzteren Kalk (b) zugegen.

a. $2Fe^2(NO^3)^6$	+	$6(NH^4)SH$	+	$6NH^3$	=
Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)		Ammoniak	
$4FeS$	+	$12(NH^4)NO^3$	+	S^2	
Schwefeleisen (Eisensulfür)		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)		Schwefel	

b. $Ca(NO^3)^2$	+	$(NH^4)^2C^2O^4$	+	H^2O	=	CaC^2O^4, H^2O	+	$2(NH^4)NO^3$
Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)		Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat)		Wasser		Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

4) 0,1 gr kohlensaures Lithium in wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei sich schwefelsaures Lithium bildet, mufs auf Zusatz von 4 gr Weingeist eine klare Flüssigkeit liefern. Wäre dieses nicht der Fall, so enthält das Präparat kohlensaures Kalium, Natrium oder Magnesium.

Li^2CO^3	+	H^2SO^4	=	Li^2SO^4	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Lithium (Lithiumcarbonat)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Lithium (Lithiumsulfat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

(Es darf nicht zu viel und nicht zu wenig verdünnte Schwefelsäure zum Lösen des Lithiumsalzes angewendet werden, um ein richtiges **Resultat** zu erhalten. Die Prüfung ist auf folgende Weise vorzunehmen: 0,1 gr kohlensaures Lithium löse man in 1 gr verdünnter Schwefelsäure und verdünne mit 1 gr Wasser. Auf Zusatz von 4 gr Weingeist mufs die Flüssigkeit klar bleiben. Ist dieses nicht der Fall, so sind fremde kohlensaure Alkalien zugegen.)

Den Metallen der Alkalien schliefst sich an das

Ammonium.

NH^4.

Das Ammonium ist ein einwertiges Radikal, das sich in seinen Verbindungen wie ein einfacher Körper verhält. Die Ammoniumsalze bieten hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, ihrer Konstitution und Zersetzungen grofse Aehnlichkeit mit den Salzen der Alkalimetalle. Isoliert ist das Ammonium noch nicht dargestellt worden, wohl aber in Verbindung mit Quecksilber als Ammoniumamalgam. Dieses entsteht beim Zusammenbringen von Natriumamalgam mit einer konzentrierten Lösung von Chlorammonium (a). Es bildet eine dunkelgraue, dickflüssige, in der Kälte spröde Masse, die sehr bald in Ammoniak, Quecksilber und Wasserstoff zerfällt (b).

a. $NH^4Cl + NaHg = NH^4.Hg + NaCl$
Chlorammonium (Ammoniumchlorid) . Natriumamalgam . Ammoniumamalgam . Chlornatrium (Natriumchlorid)

b. $2NH^4.Hg = 2NH^3 + 2Hg + H^2$
Ammoniumamalgam . Ammoniak . Quecksilber . Wasserstoff

Ammoniumhydroxyd.

$(NH^4)OH$.

Die wässerige Lösung des Ammoniaks (ätzendes Ammoniak) kann als eine Lösung von Ammoniumhydroxyd betrachtet werden, da sie sich genau so verhält wie die Lösungen von Kalium- und Natriumhydroxyd.

$$NH^3 + H^2O = (NH^4)OH$$
Ammoniak . Wasser . Ammoniumhydroxyd

Ammoniumsalze.

Erkennung. 1) Durch Einwirkung von stärkeren Basen, wie Kalium-, Natrium- oder Calciumhydroxyd werden die Ammoniumsalze zersetzt, indem Ammoniak entweicht und ein entsprechendes Salz der Base entsteht.

$$(NH^4)^2SO^4 + Ca(OH)^2 = CaSO^4 + 2NH^3 + 2H^2O$$
Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) . Calciumhydroxyd . Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat) . Ammoniak . Wasser

2) Aus den Lösungen der Ammoniumsalze fällt Platinchlorid gelbes Ammoniumplatinchlorid (a). Wird letzteres geglüht, so ent-

weicht Chlorammonium und Chlor und Platin bleibt in fein verteiltem Zustande zurück (b). Mit Kalilauge übergossen entwickelt es Ammoniak unter Bildung von Kaliumplatinchlorid (c).

a. $2NH^4Cl$	+	H^2PtCl^6	=	$(NH^4)^2PtCl^6$	+	$2HCl$
Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Wasserstoff-platinchlorid		Ammonium-platinchlorid		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $(NH^4)^2PtCl^6$	=	$2NH^4Cl$	+	$2Cl^2$	+	Pt
Ammoniumplatinchlorid		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Chlor		Platin

c. $(NH^4)^2PtCl^6$	+	$2KOH$	=	K^2PtCl^6	+	$2NH^3$	+	$2H^2O$
Ammonium-platinchlorid		Kalium-hydroxyd		Kalium-platinchlorid		Ammoniak		Wasser

3) Alkalische Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (Nefslers Reagens) erzeugt in den Ammoniumsalzlösungen einen braungelben Niederschlag von basischem Quecksilberammoniumjodid.

$4(HgJ^2 + KJ)$	+	$2NH^4Cl$	+	$8KOH$	=	
Quecksilberjodid-Jodkalium (Kaliummercurijodid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Kaliumhydroxyd		

$2(HgJ.NH^2 + HgO)$	+	$10KJ$	+	$2KCl$	+	$6H^2O$
Basisches Quecksilber-ammoniumjodid		Jodkalium (Kaliumjodid)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Wasser

Haloidsalze des Ammoniums.

Chlorammonium (Ammoniumchlorid; Salmiak).

NH^4Cl.

Molekulargewicht = 53,5.

Darstellung. 1) Man erhitzt die Flüssigkeit, welche man bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper gewinnt und welche brenzlich kohlensaures Ammonium enthält, oder die Kondensations- und Waschwässer der Gasfabriken, welche kohlensaures Ammonium neben anderen Ammoniumverbindungen enthalten, mit Calciumhydroxyd (a) und leitet das dabei frei werdende Ammoniak in verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wobei Chlorammonium in Lösung geht (b); die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand sublimiert.

a. $(NH^4)^2CO^3$	+	$Ca(OH)^2$	=	$2NH^3$	+	$CaCO^3$	+	H^2O
Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)		Calciumhydroxyd		Ammoniak		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Wasser

b. NH^3	+	HCl	=	NH^4Cl
Ammoniak		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

2) Werden obige Flüssigkeiten (siehe Nr. 1) mit Schwefelsäure neutralisiert, so bildet sich schwefelsaures Ammonium (a). Wird die Lösung mit Chlornatrium zur Trockne verdampft und der Sublimation unterworfen, so sublimiert Chlorammonium und schwefelsaures Natrium bleibt zurück (b).

a. $(NH^4)^2CO^3$	+	H^2SO^4	=	$(NH^4)^2SO^4$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

b. $(NH^4)^2SO^4$	+	$2NaCl$	=	$2NH^4Cl$	+	Na^2SO^4
Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Reinigung des Salmiaks. Dieselbe geschieht durch Umkrystallisieren oder durch Sublimation. Um das Eisen aus der Salmiaklösung zu entfernen, versetzt man dieselbe mit einer Lösung von einfach saurem phosphorsaurem Ammonium oder von saurem phosphorsaurem Calcium. Es wird dadurch das Eisen als phosphorsaures Eisenoxyd gefällt und im ersteren Falle Chlorwasserstoff und Chlorammonium (a), im letzteren Chlorwasserstoff und Chlorcalcium (b) gebildet.

a. Fe^2Cl^6	+	$2(NH^4)^2HPO^4$	=
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammoniumorthophosphat)	

$Fe^2(PO^4)^2$	+	$4NH^4Cl$	+	$2HCl$
Phosphorsaures Eisenoxyd (Ferriphosphat)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. Fe^2Cl^6	+	$CaH^4(PO^4)^2$	=	$Fe^2(PO^4)^2$	+	$CaCl^2$	+	$4HCl$
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Saures phosphorsaures Calcium (Calciumhydrophosphat)		Phosphorsaures Eisenoxyd (Ferriphosphat)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Ammonium chloratum.**

1) Weifse, harte, faserig-krystallinische Kuchen oder weifses, farb- und geruchloses, luftbeständiges Krystallpulver, in der Wärme flüchtig, in 3 Teilen kalten und dem gleichen Teile siedenden Wassers löslich, in Weingeist fast unlöslich. Die wässerige Lösung gibt mit salpetersaurem Silber einen weifsen, käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Chlorsilber (a) und entwickelt mit Natronlauge erwärmt Ammoniak unter Bildung von Chlornatrium (b).

a. NH^4Cl	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	$(NH^4)NO^3$
Chlorammonium (Ammoniumchlorid) (53,5)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

b. NH^4Cl	+	$NaOH$	=	NH^3	+	$NaCl$	+	H^2O
Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Natriumhydroxyd		Ammoniak		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Wasser

2) Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch salpetersaures Baryum verändert werden. Ersteres würde Metalle (Kupfer, Blei) als Schwefelmetalle (a), letzteres schwefelsaures oder kohlensaures Ammonium als schwefelsaures oder hohlensaures Baryum (b) niederschlagen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Natrium phosphoricum Nr. 4 a Seite 330.*

b. $(NH^4)^2SO^4$	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$2(NH^4)NO^3$
Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Salpetersaures Baryum (Barynmnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

3) Obige wässerige Lösung darf durch verdünnte Schwefelsäure nicht verändert, auch mit Salzsäure angesäuert auf Zusatz von Eisenchlorid nicht gerötet werden. Schwefelsäure würde Chlorbaryum durch einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a), Eisenchlorid würde Schwefelcyanammonium durch eine rote Färbung von Schwefelcyaneisen (b) anzeigen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum nitric. concentrat. (Oesterr. Pharmac.) Nr. 2 a Seite 62.*

b. $6NH^4(CNS)$	+	Fe^2Cl^6	=	$Fe^2(CNS)^6$	+	$6NH^4Cl$
Schwefelcyanammonium (Ammoniumsulfocyanat)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Schwefelcyaneisen (Eisensulfocyanat)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

4) Mit Schwefelammonium darf die wässerige Lösung nur eine dunkelgrüne Färbung, keinen schwarzen Niederschlag geben. Letzteres würde durch einen gröfseren Gehalt an Eisen bewirkt.

$2Fe^2Cl^6$	+	$12(NH^4)SH$	=
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)	

$4FeS$	+	$12NH^4Cl$	+	$6H^2S$	+	S^2
Schwefeleisen (Eisensulfür)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefel

5) 1 gr des Salzes mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, mufs einen weifsen, bei höherer Temperatur flüchtigen Rückstand geben. Bei Anwesenheit von brenzlichen Stoffen ist der Verdampfungsrückstand bräunlich.

Oesterr. Pharmac. Ammonium chloratum.

(Ammonium muriaticum depuratum. Ammoniacum hydrochloratum. Hydrochloras Ammoniae. Flores salis Ammoniaci simplices. Murias Ammoniae. Hydrochloras ammoniacus. Chlorhydras Ammoniae. Chloretum Ammoniae.)

Darstellung. 500 gr rohes sublimiertes Chlorammonium werden in 1500 gr heifsen destillierten Wassers gelöst, 20 gr Ammoniak hinzugefügt, einige Tage im bedeckten Gefäfse stehen gelassen, dann filtriert und unter beständigem Umrühren zur Trockne verdampft.

Prüfung. 1) Ein krystallinisches Pulver, das weifs, in der Hitze vollständig flüchtig, von Brennstoffen frei sei. Wird das Pulver mit Salpetersäure befeuchtet zur Trockne gebracht, so mufs der Rückstand weifs sein. Ein brauner Rückstand würde brenzliche Stoffe anzeigen.

2) Die wässerige Lösung darf weder mit Chlorbaryum, noch mit Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung geben. Bei Gegenwart von schwefelsaurem oder kohlensaurem Ammonium würde Chlorbaryum eine weifse Fällung von schwefelsaurem oder kohlensaurem Baryum hervorbringen (a). Letzterer Niederschlag löst sich auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure auf, indem Chlorbaryum entsteht und Kohlensäureanhydrid entweicht (b). Metalle, wie Kupfer, Blei würden durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt (c).

a. $(NH^4)^2CO^3 + BaCl^2 = BaCO^3 + 2NH^4Cl$

$(NH^4)^2CO^3$	$BaCl^2$	$BaCO^3$	$2NH^4Cl$
Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)	Chlorbaryum (Baryumchlorid)	Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)	Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

b. $BaCO^3 + 2HCl = BaCl^2 + CO^2 + H^2O$

$BaCO^3$	$2HCl$	$BaCl^2$	CO^2	H^2O
Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)	Chlorwasserstoff (Wasserstoff-chlorid)	Chlorbaryum (Baryumchlorid)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

c. *Formel siehe bei Prüfung von Natrium phosphoricum Nr. 4 a Seite 330.*

Bromammonium (Ammoniumbromid).

NH^4Br.

Molekulargewicht = 98.

Darstellung. 1) Man sättigt Bromwasserstoffsäure mit Ammoniak und dampft die Lösung nach Zusatz von etwas Ammoniak ein.

$HBr + NH^3 = NH^4Br$

HBr	NH^3	NH^4Br
Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)	Ammoniak	Bromammonium (Ammoniumbromid)

2) Man trägt Brom in überschüssiges wässeriges Ammoniak ein, wobei sich Bromammonium bildet und Stickstoff entweicht (a); nebenbei bilden sich kleine Mengen von bromsaurem Ammonium. Um dieses zu entfernen, setzt man zur Lösung Brom bis zur schwachen Gelbfärbung und fügt dann Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschufs zu. Das freie Brom wird dadurch zu Bromwasserstoff (b), das bromsaure Ammonium zu Bromammonium unter Abscheidung von Schwefel (c). Nachdem die Flüssigkeit aufgekocht und filtriert, wird mit Ammoniak übersättigt und zur Trockne verdampft.

a. $3Br^2 + 8NH^3 = 6NH^4Br + N^2$

$3Br^2$	$8NH^3$	$6NH^4Br$	N^2
Brom	Ammoniak	Bromammonium (Ammoniumbromid)	Stickstoff

b. $2Br^2 + 2H^2S = 4HBr + S^2$

$2Br^2$	$2H^2S$	$4HBr$	S^2
Brom	Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)	Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)	Schwefel

c. $2(NH^4)BrO^3 + 6H^2S = 2NH^4Br + 6H^2O + 3S^2$

$2(NH^4)BrO^3$	$6H^2S$	$2NH^4Br$	$6H^2O$	$3S^2$
Bromsaures Ammonium (Ammoniumbromat)	Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)	Bromammonium (Ammoniumbromid)	Wasser	Schwefel

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Ammonium bromatum.**

1) **Weifses, krystallinisches Pulver, in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich, beim Erhitzen flüchtig. Die wässerige Lösung färbt nach Zusatz von**

etwas Chlorwasser und Chloroform letzteres rotgelb, indem das durch das Chlor freigemachte Brom sich in Chloroform löst.

$$2NH^4Br + Cl^2 = 2NH^4Cl + Br^2$$

Bromammonium (Ammoniumbromid) — Chlor — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Brom

2) Die wässerige Lösung entwickelt beim Erhitzen mit Natronlauge Ammoniak unter Bildung von Bromnatrium.

$$NH^4Br + NaOH = NH^3 + NaBr + H^2O$$

Bromammonium (Ammoniumbromid) — Natriumhydroxyd — Ammoniak — Bromnatrium (Natriumbromid) — Wasser

3) Eine kleine Menge des gepulverten Salzes auf Porzellan ausgebreitet, darf feuchtes Lakmuspapier nicht röten. Es würde dieses eine Zersetzung des Salzes anzeigen, die unter Einwirkung von Licht und Luft vor sich geht, indem Ammoniak frei wird und sich Bromwasserstoff bildet (a); durch weitere Einwirkung der Luft zerfällt der Bromwasserstoff in freies Brom und Wasser (b) und das Salz bekommt eine gelbe Farbe.

a. $$NH^4Br = NH^3 + HBr$$

Bromammonium (Ammoniumbromid) — Ammoniak — Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)

b. $$4HBr + O^2 = 2H^2O + 2Br^2$$

Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid) — Sauerstoff — Wasser — Brom

4) Das gepulverte Salz auf Porzellan ausgebreitet darf mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure übergossen sich nicht sofort gelb färben. Ist bromsaures oder unterbromigsaures Ammonium zugegen, so macht die Schwefelsäure die Bromsäure (a) oder unterbromige Säure (b) frei, zugleich entsteht aus dem Bromammonium Bromwasserstoff (c) und letzterer setzt sich mit der Bromsäure oder unterbromigen Säure um in freies Brom und Wasser (d).

a. $$(NH^4)BrO^3 + H^2SO^4 = (NH^4)HSO^4 + HBrO^3$$

Bromsaures Ammonium (Ammoniumbromat) — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Ammonium (Ammoniumhydrosulfat) — Bromsäure

b. $$(NH)^4BrO + H^2SO^4 = (NH^4)HSO^4 + HBrO$$

Unterbromigsaures Ammonium (Ammoniumhypobromit) — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Ammonium (Ammoniumhydrosulfat) — Unterbromige Säure

c. $$NH^4Br + H^2SO^4 = (NH^4)HSO^4 + HBr$$

Bromammonium (Ammoniumbromid) — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Ammonium (Ammoniumhydrosulfat) — Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)

d. $$HBrO^3 + 5HBr = 3H^2O + 3Br^2$$

Bromsäure — Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid) — Wasser — Brom

$$HBrO + HBr = H^2O + Br^2$$

Unterbromige Säure — Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid) — Wasser — Brom

5) 5 ccm der wässerigen Lösung (1 = 10) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt färben zugesetztes Chloroform nach dem Umschütteln nicht violett. Ist Jodammonium zugegen, so wird dieses durch das Eisenchlorid zersetzt, indem sich Jod ausscheidet, das sich in Chloroform löst, und Eisenchlorür und Chlorammonium wird gebildet. Bromammonium wird durch Eisenchlorid nicht zersetzt.

$2NH^4J$	+	Fe^2Cl^6	=	J^2	+	$2FeCl^2$	+	$2NH^4Cl$
Jodammonium (Ammoniumjodid)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Jod		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

6) 10 ccm einer Lösung von 3 gr scharf getrocknetem Bromammonium zu 100 ccm Wasser dürfen nach Zusatz einiger Tropfen chromsaurer Kaliumlösung nicht mehr als 31,1 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.

Kommt salpetersaures Silber mit Bromammonium zusammen, so wird Bromsilber gefällt und salpetersaures Ammonium ist in Lösung (a). Ist gleichzeitig chromsaures Kalium zugegen, so scheidet sich rotes chromsaures Silber aus (b), das aber, so lange Bromammonium zugegen ist, sich sogleich damit umsetzt in chromsaures Ammonium und Bromsilber (c). Ist alles Bromammonium als Bromsilber niedergeschlagen, so bleibt das chromsaure Silber unzersetzt und die Flüssigkeit besitzt eine rote Farbe.

Ist neben Bromammonium auch Chlorammonium zugegen, so wird letzteres durch die Silberlösung gefällt als Chlorsilber (d). Da das Aequivalentgewicht des Chlorammoniums (53,5) viel niedriger ist, als das des Bromammoniums (98), so wird erstere Verbindung eine viel gröfsere Menge Silberlösung zur Fällung bedürfen, als eine gleiche Menge der letzteren.

a. NH^4Br	+	$AgNO^3$	=	$AgBr$	+	$(NH^4)NO^3$
Bromammonium (Ammoniumbromid) (98)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170)		Bromsilber (Silberbromid)		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium bromatum (Deutsche Pharmac.) Nr. 8 b Seite 295.*

c. Ag^2CrO^4	+	$2NH^4Br$	=	$(NH^4)^2CrO^4$	+	$2AgBr$
Chromsaures Silber (Silberchromat)		Bromammonium (Ammoniumbromid)		Chromsaures Ammonium (Ammoniumchromat)		Bromsilber (Silberbromid)

d. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum (Deutsche Pharmac.) Nr. 1 a.*

1 Molekül Bromammonium (= 98) bedarf ebenso wie 1 Molekül Chlorammonium (= 53,5) 1 Molekül salpetersaures Silber (= 170) zur Fällung.

1 ccm der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung enthält 0,017 gr salpetersaures Silber und vermag demnach 0,0098 gr Bromammonium und 0,00535 gr Chlorammonium zu fällen.

10 ccm obiger Bromammoniumlösung enthalten 0,3 gr Bromammonium gelöst. Diese bedürfen zur Fällung:

$$\begin{array}{ccccc} NH^4Br & & ccm & & NH^4Br \\ 0{,}0098 & : & 1 & = & 0{,}3 : x \end{array}$$
$$x = 30{,}6 \text{ ccm } ^1/_{10} \text{ Normalsilberlösung.}$$

Die Pharmacopoe gestattet einen geringen Gehalt an Chlorammonium und läfst deshalb 31,1 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung zur Fällung zu. Der Mehrverbrauch beträgt 0,5 ccm. Man findet die Menge $^1/_{10}$ Normalsilberlösung, welche zur Fällung von Chlorammonium verbraucht wurde, nach folgender Gleichung: „Die Differenz der Aequivalentgewichte des Brom- und Chlorammoniums verhält sich zum Aequivalentgewicht des Bromammoniums, wie der Mehrverbrauch der Silberlösung als 30,6 ccm zu x.“

Wurden 0,5 ccm mehr Silberlösung zur Fällung gebraucht, so hat man folgende Gleichung anzusetzen:

NH^4Br

$$(98-53,5) : 98 = (31,1-30,6) : x$$
$$44,5 : 98 = 0,5 : x$$
$$x = 1,1 \text{ ccm } ^1/_{10} \text{ Normalsilberlösung.}$$

Diese vermögen 1,1 × 0,00535 = 0,005885 gr Chlorammonium zu fällen.

Zur Fällung von Bromammonium wurden daher verwendet 31,1—1,1 = 30 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung. Diese vermögen 30 × 0,0098 = 0,2940 gr Bromammonium zu fällen.

0,3 gr des Präparates bestehen in diesem Falle aus

0,005885 gr Chlorammonium und
0,2940 gr Bromammonium
0,29985

Die prozentische Zusammensetzung beträgt annähernd: 1,96 Teile Chlorammonium und 98 Teile Bromammonium.

Jodammonium (Ammoniumjodid).

$NH^4J.$

Molekulargewicht = 145.

Darstellung. 1) Man neutralisiert Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak und verdampft zur Trockne.

HJ	+	NH^3	=	NH^4J
Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Ammoniak		Jodammonium (Ammoniumjodid)

2) Werden konzentrierte Lösungen von Jodkalium und schwefelsaurem Ammonium gemischt, so entsteht Jodammonium und schwefelsaures Kalium; letzteres scheidet sich auf Zusatz von Weingeist aus; die Lösung wird unter Zusatz von Ammoniak zur Trockne verdampft.

$2KJ$	+	$(NH^4)^2SO^4$	=	$2NH^4J$	+	K^2SO^4
Jodkalium (Kaliumjodid)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Jodammonium (Ammoniumjodid)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

3) Wird eine Lösung von Eisenjodür mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt, so bildet sich Jodammonium, Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefeleisen scheidet sich aus, das durch Filtration getrennt wird. Das Filtrat wird unter Zusatz von Ammoniak zur Trockne gebracht.

FeJ^2	+	$2(NH^4)SH$	=	$2NH^4J$	+	H^2S	+	FeS
Eisenjodür (Ferrojodid)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)		Jodammonium (Ammoniumjodid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefeleisen (Eisensulfür)

Eigenschaften. Das Jodammonium stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser und Weingeist löslich ist und an feuchter Luft gelb wird, indem Ammoniak entweicht und Jod frei

wird (a). Ein solch gelb gewordenes Jodammonium wird wieder weifs, wenn man die konzentrierte Lösung mit Schwefelammonium versetzt, wodurch das freie Jod wieder an Ammonium gebunden wird, Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefel sich ausscheidet (b).

a. $4NH^4J$	+	O^2	=	$4NH^3$	+	$2J^2$	+	$2H^2O$
Jodammonium (Ammoniumjodid)		Sauerstoff		Ammoniak		Jod		Wasser

b. $2J^2$	+	$4(NH^4)SH$	=	$4NH^4J$	+	$2H^2S$	+	S^2
Jod		Ammonium-hydrosulfid (Schwefelammonium)		Jodammonium (Ammoniumjodid)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)		Schwefel

Oxysalze des Ammoniums.

Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat).

$$(NH^4)NO^3 = {O'' \atop O''} \!\!>\! N^v - O'' - (NH^4)' = NO^2(ONH^4).$$

Molekulargewicht = 80.

Bildung und Darstellung. 1) In der atmosphärischen Luft findet sich salpetersaures Ammonium, besonders nach Gewittern, indem durch die elektrischen Entladungen ein Teil des Sauerstoffs in Ozon verwandelt wird und dieser sich mit dem in der Luft enthaltenen Ammoniak in salpetrigsaures Ammonium, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff umsetzt (a). Das Wasserstoffsuperoxyd verwandelt das salpetrigsaure Ammonium in salpetersaures Ammonium (b).

a. $2NH^3$	+	$4O^3$	=	$(NH^4)NO^2$	+	H^2O^2	+	$4O^2$
Ammoniak		Ozon		Salpetrigsaures Ammonium (Ammoniumnitrit)		Wasserstoff-superoxyd		Sauerstoff

b. $(NH^4)NO^2$	+	H^2O^2	=	$(NH^4)NO^3$	+	H^2O
Salpetrigsaures Ammonium (Ammoniumnitrit)		Wasserstoff-superoxyd		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)		Wasser

2) Wird Zink in konzentrierter Salpetersäure gelöst, so bildet sich salpetersaures Zink und Wasserstoff wird frei, der einen Teil Salpetersäure zu Ammoniak reduziert, das sich mit einem anderen Teil Salpetersäure zu salpetersaurem Ammonium vereinigt.

$4Zn$	+	$10HNO^3$	=	$4Zn(NO^3)^2$	+	$3H^2O$	+	$(NH^4)NO^3$
Zink		Salpetersäure		Salpetersaures Zink (Zinknitrat)		Wasser		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

3) Es wird dargestellt durch Neutralisation von Ammoniak (a) oder kohlensaurem Ammonium (b) mit Salpetersäure und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO^3} = \underset{\text{Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)}}{(NH^4)NO^3}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Käufliches kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)}}{\left[(NH^4)HCO^3 + CO\begin{Bmatrix}ONH^4\\NH^2\end{Bmatrix}\right]} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3HNO^3} =$$

$$\underset{\text{Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)}}{3(NH^4)NO^3} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)}}{2CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Eigenschaften. Das salpetersaure Ammonium krystallisiert in farblosen, rhombischen Prismen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und an der Luft feucht werden. Beim Lösen des Salzes in Wasser findet eine sehr starke Temperaturerniedrigung statt. Beim gelinden Erhitzen schmilzt das Salz, stärker erhitzt zerfällt es in Stickstoffoxydul und Wasser.

$$\underset{\text{Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)}}{(NH^4)NO^3} = \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\text{Stickstoffoxydul}}{N^2O}$$

Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat).

$$(NH^4)^2SO^4 = S''\begin{cases}O'' - O'' - (NH^4)'\\O'' - O'' - (NH^4)'\end{cases} = SO^2\begin{Bmatrix}ONH^4\\ONH^4\end{Bmatrix}$$

Molekulargewicht = 132.

Darstellung. 1) Werden die Waschwässer der Gasfabriken, welche kohlensaures Ammonium enthalten, mit Aetzkalk erhitzt, so entweicht Ammoniak (a), das in verdünnte Schwefelsäure geleitet wird. Es bildet sich schwefelsaures Ammonium (b); durch Abdampfen der Lösung wird rohes schwefelsaures Ammonium gewonnen, das durch gelindes Rösten und Umkrystallisieren gereinigt wird.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Chlorammonium Nr. 1 a.*

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)}}{(NH^4)^2SO^4}$$

2) Man neutralisiert käufliches kohlensaures Ammonium mit Schwefelsäure und verdampft die Lösung zur Krystallisation.

$$2\underset{\text{Käufliches kohlensaures Ammonium Ammoniumcarbonat)}}{\left[(NH^4)HCO^3 + CO\begin{Bmatrix}ONH^4\\NH^2\end{Bmatrix}\right]} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H^2SO^4} =$$

$$3(NH^4)^2SO^4 + 4CO^2 + 2H^2O$$

Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

Eigenschaften. 1) Das schwefelsaure Ammonium bildet farblose, luftbeständige, rhombische Prismen, die mit dem schwefelsauren Kalium isomorph sind. Wird der Dampf desselben durch eine rotglühende Röhre geleitet, so zerfällt das Salz teilweise in Wasser, Stickstoff und Schwefel.

$$2(NH^4)^2SO^4 = 8H^2O + 2N^2 + S^2$$

Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Wasser — Stickstoff — Schwefel

2) Wird das Salz bis 280° erhitzt, so zerfällt es in schwefligsaures Ammonium, das sublimiert, in Wasser, Ammoniak, Stickstoff und Schwefligsäureanhydrid.

$$3(NH^4)^2SO^4 = (NH^4)^2SO^3 + 2NH^3 + 5H^2O + N^2 + 2SO^2$$

Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Schwefligsaures Ammonium (Ammoniumsulfit) — Ammoniak — Wasser — Stickstoff — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

3) Wird das Salz in warmer konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so krystallisiert beim Erkalten saures schwefelsaures Ammonium heraus.

$$(NH^4)^2SO^4 + H^2SO^4 + 2(NH^4)HSO^4$$

Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Ammonium (Ammoniumhydrosulfat)

Phosphorsaure Salze des Ammoniums.

Die Salze der Orthophosphorsäure des Ammoniums sind denen des Kaliums und Natriums entsprechend zusammengesetzt.

Neutrales phosphorsaures Ammonium (Triammoniumphosphat):

$$(NH^4)^3PO^4, 5H^2O = O''=P^v\begin{cases}O''-(NH^4)'\\O''-(NH^4)'\\O''-(NH^4)'\end{cases} + 5H^2O =$$

$$PO\begin{cases}ONH^4\\ONH^4\\ONH^4\end{cases} + 5H^2O$$

Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Zweibasich phosphorsaures Ammonium, Diammoniumhydrophosphat):

$$(NH^4)^2HPO^4 = O''=P^v\begin{cases}O''-H' \\ O''-(NH^4)' \\ O''-(NH^4)'\end{cases} = PO\begin{cases}OH \\ ONH^4 \\ ONH^4\end{cases}$$

Zweifach saures phosphorsaures Ammonium (Einbasisch phosphorsaures Ammonium, Ammoniumdihydrophosphat):

$$(NH^4)H^2PO^4 = O''=P^v\begin{cases}O''-H' \\ O''-H' \\ O''-(NH^4)'\end{cases} = PO\begin{cases}OH \\ OH \\ ONH^4\end{cases}$$

Der Ausgangspunkt für diese Verbindungen ist das

Einfach saure phosphorsaure Ammonium
(Diammoniumhydrophosphat).

$$(NH^4)^2HPO^4 = PO\begin{cases}OH \\ ONH^4 \\ ONH^4\end{cases}$$

Molekulargewicht = 132.

Darstellung. Man übersättigt erwärmte Phosphorsäure schwach mit Ammoniak und verdampft die Lösung zur Krystallisation.

$$2NH^3 + H^3PO^4 = (NH^4)^2HPO^4$$

Ammoniak — Phosphorsäure — Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammoniumhydrophosphat)

Eigenschaften. Das Salz krystallisiert in farblosen, grofsen, monoklinen Krystallen, die leicht in Wasser löslich sind. Wird die wässerige Lösung gekocht oder das Salz längere Zeit an feuchter Luft aufbewahrt, so verliert es Ammoniak und wird zu zweifach saurem phosphorsaurem Ammonium (a). Letzteres Salz entsteht auch, wenn die Lösung des einfach sauren phosphorsauren Ammoniums mit so viel Phosphorsäure versetzt wird, als es bereits enthält, und zur Krystallisation verdampft wird (b).

a. $$(NH^4)^2HPO^4 = (NH^4)H^2PO^4 + NH^3$$

Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammoniumhydrophosphat) — Zweifach saures phosphorsaures Ammonium (Ammoniumdihydrophosphat) — Ammoniak

b. $$(NH^4)^2HPO^4 + H^3PO^4 = 2(NH^4)H^2PO^4$$

Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammoniumhydrophosphat) — Phosphorsäure — Zweifach saures phosphorsaures Ammonium (Ammoniumdihydrophosphat)

2) Löst man einfach saures phosphorsaures Ammonium in konzentrierter Ammoniakflüssigkeit bei 40° bis zur Sättigung, so krystallisiert beim Erkalten neutrales phosphorsaures Ammonium.

$$(NH^4)^2HPO^4 + NH^3 + 5H^2O = (NH^4)^3PO^4, 5H^2O$$

Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammoniumhydrophosphat) — Ammoniak — Wasser — Neutrales phosphorsaures Ammonium (Triammoniumphosphat)

3) Alle 3 phosphorsauren Salze des Ammoniums hinterlassen beim Glühen Metaphosphorsäure, während Wasser und Ammoniak entweicht.

$$(NH^4)^3PO^4 = HPO^3 + 3NH^3 + H^2O$$

Neutrales phosphorsaures Ammonium (Triammoniumphosphat) — Metaphosphorsäure — Ammoniak — Wasser

$$(NH^4)^2HPO^4 = HPO^3 + 2NH^3 + H^2O$$

Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammoniumhydrophosphat) — Metaphosphorsäure — Ammoniak — Wasser

$$(NH^4)H^2PO^4 = HPO^3 + NH^3 + H^2O$$

Zweifach saures phosphorsaures Ammonium (Ammoniumdihydrophosphat) — Metaphosphorsäure — Ammoniak — Wasser

Phosphorsaures Natrium-Ammonium.

(Ammoniumnatriumphosphat. Phosphorsalz.)

$$(NH^4)NaHPO^4, 4H^2O = O''=P^v \begin{cases} O''-H' \\ O''-Na' \\ O''-(NH^4)' \end{cases} + 4H^2O =$$

$$PO \begin{cases} OH \\ ONa \\ ONH^4 \end{cases} + 4H^2O$$

Molekulargewicht = 209.

Darstellung. 1) Löst man 5 Teile einfach saures phosphorsaures Natrium und 2 Teile einfach saures phosphorsaures Ammonium in einer geringen Menge heifsen Wassers, so krystallisiert phosphorsaures Natrium-Ammonium beim Erkalten heraus.

$$(NH^4)^2HPO^4 + Na^2HPO^4, 12H^2O =$$

Einfach saures phosphorsaures Ammonium (Diammoniumhydrophosphat) — Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)

$$2[(NH^4)NaHPO^4, 4H^2O] + 4H^2O$$

Phosphorsaures Natrium-Ammonium (Ammonium-Natriumphosphat) — Wasser

2) Löst man 6 Teile einfach saures phosphorsaures Natrium und 1 Teil Chlorammonium in 2 Teilen heifsen Wassers, so krystallisiert beim Erkalten phosphorsaures Natrium-Ammonium heraus, während Chlornatrium in Lösung bleibt.

$$\underset{\text{Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)}}{Na^2HPO^4, 12H^2O} + \underset{\text{Chlorammonium (Ammoniumchlorid)}}{NH^4Cl} =$$

$$\underset{\text{Phosphorsaures Natrium-Ammonium (Ammonium-Natriumphosphat)}}{(NH^4)NaHPO^4, 4H^2O} + \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{8H^2O}$$

Eigenschaften. Das phosphorsaure Natrium-Ammonium krystallisiert in grofsen, wasserhellen, rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern, in gelinder Wärme ihr Krystallwasser verlieren. Beim Glühen entweicht Wasser und Ammoniak und metaphosphorsaures Natrium bleibt zurück. Letzteres besitzt die Eigenschaft, Metalloxyde in der Glühhitze mit charakteristischer Färbung zu lösen, weshalb das Salz bei Lötrohrversuchen unter dem Namen Phosphorsalz Anwendung findet.

$$\underset{\text{Phosphorsaures Natrium-Ammonium (Ammonium-Natriumphosphat)}}{(NH^4)NaHPO^4, 4H^2O} = \underset{\text{Metaphosphorsaures Natrium (Natriummetaphosphat)}}{NaPO^3} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O}$$

Kohlensaure Salze des Ammoniums.

Neutrales kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat) $(NH^4)^2CO^3 = CO\begin{cases}ONH^4\\ONH^4\end{cases}$

Saures kohlensaures Ammonium (Ammoniumhydrocarbonat) $(NH^4)HCO^3 = CO\begin{cases}OH\\ONH^4\end{cases}$

Käufliches kohlensaures Ammonium $N^3H^{11}C^2O^5 = (NH^4)HCO^3 + CO\begin{cases}ONH^4\\NH^2\end{cases}$

Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat).

$$(NH^4)^2CO^3 = O''=C^{IV}\begin{cases}O''-(NH^4)'\\O''-(NH^4)'\end{cases} = CO\begin{cases}ONH^4\\ONH^4\end{cases}$$

Darstellung. Neutrales kohlensaures Ammonium scheidet sich krystallinisch ab, wenn eine konzentrierte wässerige Lösung des käuflichen kohlensauren Ammoniums mit Ammoniak gesättigt wird.

$$\underset{\text{Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat)}}{\left[(NH^4)HCO^3 + CO\begin{cases}ONH^4\\NH^2\end{cases}\right]} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Neutrales kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)}}{2(NH^4)^2CO^3}$$

Eigenschaften. Das neutrale kohlensaure Salz ist sehr wenig beständig, entwickelt fortwährend Ammoniak und verwandelt sich in

saures kohlensaures Ammonium (a). Auf 58⁰ erhitzt zerfällt es in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Wasser (b).

a. $(NH^4)^2CO^3 = (NH^4)HCO^3 + NH^3$

Neutrales kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat) — Saures kohlensaures Ammonium (Ammoniumhydrocarbonat) — Ammoniak

b. $(NH^4)^2CO^3 = CO^2 + 2HN^3 + H^2O$

Neutrales kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Ammoniak — Wasser

Saures kohlensaures Ammonium (Ammoniumhydrocarbonat).

$$(NH^4)HCO^3 = O''-C^{IV}\begin{cases} O''-H' \\ O''-(NH^4)' \end{cases} = CO\begin{cases} OH \\ ONH^4 \end{cases}$$

Bildung und Darstellung. 1) Erwärmt man die wässerige Lösung des käuflichen kohlensauren Ammoniums oder bleibt dasselbe längere Zeit an der Luft liegen, so entweicht Kohlensäureanhydrid und Ammoniak und saures kohlensaures Ammonium bleibt zurück.

$$\left[(NH^4)HCO^3 + CO\begin{cases} ONH^4 \\ NH^2 \end{cases}\right] =$$

Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat)

$$(NH^4)HCO^3 + CO^2 + 2NH^3$$

Saures kohlensaures Ammonium (Ammoniumhydrocarbonat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Ammoniak

2) Sättigt man eine konzentrierte wässerige Lösung des käuflichen kohlensauren Ammoniums mit Kohlensäureanhydrid, so scheidet sich saures kohlensaures Ammonium aus.

$$\left[(NH^4)HCO^3 + CO\begin{cases} ONH^4 \\ NH^2 \end{cases}\right] + CO^2$$

Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

$$+ 2H^2O = 3(NH^4)HCO^3$$

Wasser — Saures kohlensaures Ammonium (Ammoniumhydrocarbonat)

Eigenschaften. Das saure kohlensaure Ammonium ist in Wasser, nicht aber in Weingeist löslich. Es zersetzt sich beim Erwärmen in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Wasser.

$$(NH^4)HCO^3 = CO^2 + NH^3 + H^2O$$

Saures kohlensaures Ammonium (Ammoniumhydrocarbonat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Ammoniak — Wasser

Käufliches kohlensaures Ammonium
(Käufliches Ammoniumcarbonat).

$$N^3H^{11}C^2O^5 = (NH^4)HCO^3 + CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\NH^2\end{matrix}\right.$$

Das kohlensaure Ammonium des Handels hat keine konstante Zusammensetzung; es stellt meist eine Verbindung von 1 Molekül saurem kohlensaurem Ammonium und 1 Molekül carbaminsaurem Ammonium dar. (Siehe bei den Eigenschaften des Kohlensäureanhydrids Nr. 6 Seite 221.)

Darstellung. Man sublimiert ein Gemenge von 1 Teil Chlorammonium oder schwefelsaurem Ammonium mit 2 Teilen kohlensaurem Calcium. Im ersteren Falle bleibt Chlorcalcium (a), im letzteren schwefelsaures Calcium (b) im Rückstand, während Wasser und Ammoniak entweichen und kohlensaures Ammonium sublimiert.

a. $$\underset{\text{Chlorammonium (Ammoniumchlorid)}}{4NH^4Cl} + \underset{\text{Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)}}{2CaCO^3} =$$

$$\underset{\text{Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat)}}{\left[(NH^4)HCO^3 + CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\NH^2\end{matrix}\right.\right]} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Chlorcalcium (Calciumchlorid)}}{2CaCl^2}$$

b. $$\underset{\text{Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)}}{2(NH^4)^2SO^4} + \underset{\text{Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)}}{2CaCO^3} =$$

$$\underset{\text{Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat)}}{\left[(NH^4)HCO^3 + CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\NH^2\end{matrix}\right.\right]} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)}}{2CaSO^4}$$

Eigenschaften. 1) Das käufliche kohlensaure Ammonium stellt eine weifse, harte, faserig-krystallinische Masse dar, die an der Luft Kohlensäure und Ammoniak verliert und zu einem weifsen Pulver von saurem kohlensaurem Ammonium zerfällt (a). Dasselbe geschieht beim Kochen der wässerigen Lösung. Auch wenn die wässerige Lösung mit Kohlensäureanhydrid gesättigt wird, wird saures kohlensaures Ammonium gebildet (b).

a. *Formel siehe bei Bildung von saurem kohlensaurem Ammonium Nr. 1.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 2.*

2) Löst man käufliches kohlensaures Ammonium in Ammoniakflüssigkeit in der Wärme, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von neutralem kohlensaurem Ammonium aus.

Formel siehe bei Darstellung des neutralen kohlensauren Ammoniums.

3) Wird das käufliche kohlensaure Ammonium mit Weingeist behandelt, so löst sich das carbaminsaure Ammonium auf, während saures kohlensaures Ammonium ungelöst bleibt.

4) Wird das Salz mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser behandelt, so bleibt saures kohlensaures Ammonium ungelöst, während ein Gemenge von saurem und neutralem kohlensaurem Ammonium in Lösung geht, indem das carbaminsaure Ammonium durch Wasseraufnahme in neutrales Salz verwandelt wird.

$$\left[(NH^4)HCO^3 + CO\begin{cases}ONH^4\\NH^2\end{cases}\right] + H^2O =$$

(Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat)) — Wasser

$$(NH^4)^2CO^3 + (NH^4)HCO^3$$

Neutrales kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat) — Saures kohlensaures Ammonium (Ammoniumhydrocarbonat)

Deutsche Pharmac. **Prüfung von Ammonium carbonicum.**

1) Dichte, harte, durchscheinende, faserig-krystallinische Massen von stark ammoniakalischem Geruche, mit Säuren aufbrausend, indem Kohlensäureanhydrid entweicht und ein Salz der zugesetzten Säure entsteht.

$$\left[(NH^4)HCO^3 + CO\begin{cases}ONH^4\\NH^2\end{cases}\right] + 3HNO^3 =$$

Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat) — Salpetersäure

$$3(NH^4)NO^3 + 2CO^2 + H^2O$$

Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

2) An der Luft verwittert das Salz, indem Ammoniak und Kohlensäureanhydrid entweichen und saures kohlensaures Ammonium zurückbleibt (a); dabei bedeckt es sich an der Oberfläche mit einem weifsen Pulver. Es ist in der Wärme flüchtig; über 70° erhitzt zerfällt es teilweise in Kohlensäureanhydrid, Wasser und Ammoniak (b). Es ist in 4 Teilen Wasser langsam, aber vollständig löslich. Eine trübe Lösung würde teilweise Zersetzung des Salzes anzeigen.

a. *Formel siehe bei Bildung von saurem kohlensaurem Ammonium Nr. 1.*

b. $$\left[(NH^4)HCO^3 + CO\begin{cases}ONH^4\\NH^2\end{cases}\right] = 3NH^3 + 2CO^2 + H^2O$$

Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat) — Ammoniak — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

3) Die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 = 20), wobei essigsaures Ammonium entsteht (a), darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden; eine dunkle Fällung zeigt einen Metallgehalt (Blei) an (b).

a. $$\left[(NH^4)HCO^3 + CO\begin{cases}ONH^4\\NH^2\end{cases}\right] + 3C^2H^4O^2 =$$

Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat) — Essigsäure

$$3(NH^4)C^2H^3O^2 + 2CO^2 + H^2O$$

Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. $$Pb(C^2H^3O^2)^2 + H^2S = PbS + 2C^2H^4O^2$$

Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Essigsäure

4) Die essigsaure Lösung darf weder durch salpetersaures Baryum, noch durch oxalsaures Ammonium verändert werden; ersteres würde schwefelsaures Ammonium (a), letzteres einen Kalkgehalt (b) anzeigen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum (Deutsche Pharm.) Nr. 2 b.*

b. $Ca(C^2H^3O^2)^2 + (NH^4)^2C^2O^4 + H^2O =$

Essigsaures Calcium (Calciumacetat)	Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat)	Wasser

$CaC^2O^4, H^2O + 2(NH^4)C^2H^3O^2$

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)	Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

5) Die essigsaure Lösung darf nach Zusatz von Chlorwasser und Chloroform letzteres nicht violett färben. Bei Gegenwart von Jodammonium würde Chlorwasser das Jod frei machen (a) und dieses würde sich in Chloroform mit violetter Farbe lösen. Ein Ueberschufs von Chlorwasser ist zu vermeiden, indem sich in diesem Falle Chlorjod bilden würde (b).

a. $2NH^4J + Cl^2 = 2NH^4Cl + J^2$

Jodammonium (Ammoniumjodid)	Chlor	Chlorammonium (Ammoniumchlorid)	Jod

b. $Cl^2 + J^2 = 2ClJ$

Chlor	Jod	Chlorjod

6) Die wässerige Lösung (1 = 20) mit salpetersaurem Silber im Ueberschusse versetzt darf nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder gebräunt, noch innerhalb 2 Minuten mehr als opalisierend getrübt werden. Bei einem Gehalt von unterschwefligsaurem Ammonium würde zuerst unterschwefligsaures Silber und salpetersaures Ammonium gebildet (a). Ersteres würde durch die Salpetersäure zerlegt in salpetersaures Silber und unterschweflige Säure, die aber sogleich zerfällt in Schwefel und Schwefligsäureanhydrid (b). Bei Anwesenheit von Silbersalz tritt der Schwefel an das Silber und bildet Schwefelsilber, und das Schwefligsäureanhydrid wird zu Schwefelsäure oxydiert (c). Eine starke weifse Trübung würde einen zu grofsen Gehalt an Chlorammonium anzeigen (d).

a. $(NH^4)^2S^2O^3 + 2AgNO^3 = Ag^2S^2O^3 + 2(NH^4)NO^3$

Unterschwefligsaures Ammonium (Ammoniumthiosulfat)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Unterschwefligsaures Silber (Silberthiosulfat)	Salpetersaures Ammonium (Ammoninmnitrat)

b. $2Ag^2S^2O^3 + 4HNO^3 = 4AgNO^3 + 2SO^2 + 2H^2O + S^2$

Unterschwefligsaures Silber (Silberthiosulfat)	Salpetersäure	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Schwefligsäureanhydrid	Wasser	Schwefel

c. $4AgNO^3 + S^2 + 2SO^2 + 4H^2O =$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Schwefel	Schwefligsäureanhydrid	Wasser

$2Ag^2S + 2H^2SO^4 + 4HNO^3$

Schwefelsilber (Silbersulfid)	Schwefelsäure	Salpetersäure

d. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum (Deutsche Pharm.) Nr. 1 a.*

7) 1 gr des Salzes mit Salpetersäure übersättigt, wobei salpetersaures Ammonium gebildet wird, und im Wasserbade zur Trockne verdampft, mufs einen farblosen, bei höherer Temperatur flüchtigen Rückstand geben. Ein mehr oder weniger gelb gefärbter Rückstand würde brenzliche Stoffe anzeigen.

Formel siehe oben Nr. 1.

Oesterr. Pharmac. Ammonium carbonicum.

(Alcali volatile siccum. Carbonas Ammoniae. Ammoniacum carbonicum.)

Prüfung. 1) Weifse, durchscheinende Stücke von stechend ammoniakalischem Geruch. Sie sind an der Oberfläche pulverig bestäubt, in der Hitze vollständig flüchtig, nicht nach Brenzölen riechend.

2) Das Salz darf von Chlorammonium nur Spuren enthalten; es darf daher die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung durch salpetersaures Silber nur schwach getrübt werden.

Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum (Deutsche Pharmac.) Nr. 1 a.

Schwefelverbindungen des Ammoniums.

	Einfach Schwefelammonium (Ammoniumsulfuret)	$(NH^4)^2S$
	Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat)	$(NH^4)SH$
Polysulfide	Zweifach Schwefelammonium (Ammoniumdisulfid)	$(NH^4)^2S^2$
Polysulfide	Dreifach Schwefelammonium (Ammoniumtrisulfid)	$(NH^4)^2S^3$
Polysulfide	Vierfach Schwefelammonium (Ammoniumtetrasulfid)	$(NH^4)^2S^4$
Polysulfide	Fünffach Schwefelammonium (Ammoniumpentasulfid)	$(NH^4)^2S^5$
Polysulfide	Siebenfach Schwefelammonium (Ammoniumheptasulfid)	$(NH^4)^2S^7$.

Einfach Schwefelammonium (Ammoniumsulfuret).

$$(NH^4)^2S = \left.\begin{matrix} NH^4 \\ NH^4 \end{matrix}\right\} S$$

Darstellung. 1) Beim Erhitzen von Einfach Schwefelkalium mit Chlorammonium und Abkühlen der Dämpfe in einer Vorlage verdichten sich Krystalle von Einfach Schwefelammonium und Chlorkalium bleibt zurück.

K^2S	+	$2NH^4Cl$	=	$(NH^4)^2S$	+	$2KCl$
Schwefelkalium (Kaliumsulfid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Einfach Schwefelammonium (Ammoniumsulfuret)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

2) Sättigt man Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht Ammoniumhydrosulfid (a). Setzt man eine gleiche Menge Ammoniaklösung hinzu, so erhält man eine Lösung von Einfach Schwefelammonium (b).

a. $NH^3 + H^2S = (NH^4)SH$

Ammoniak — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Ammoniumhydrosulfid

b. $(NH^4)SH + NH^3 = (NH^4)^2S$

Ammoniumhydrosulfid — Ammoniak — Einfach Schwefelammonium (Ammoniumsulfuret)

Eigenschaften. 1) Das Einfach Schwefelammonium bildet farblose Krystalle, die mit Wasser eine farblose Lösung geben. Es zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniak und Ammoniumhydrosulfid.

$$(NH^4)^2S = NH^3 + (NH^4)SH$$

Einfach Schwefelammonium (Ammoniumsulfuret) — Ammoniak — Ammoniumhydrosulfid

2) Es löst Schwefel auf unter Bildung von Polysulfiden.

$$(NH^4)^2S + S^2 = (NH^4)^2S^3$$

Einfach Schwefelammonium (Ammoniumsulfuret) — Schwefel — Dreifach Schwefelammonium (Ammoniumtrisulfid)

Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat).

$$(NH^4)SH = (NH^4)'-S''-H'.$$

Bildung und Darstellung. Wird alkoholische Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so scheiden sich Krystalle aus von Ammoniumhydrosulfid. Ebenso entstehen dieselben beim Zusammenbringen gleicher Volumina Ammoniak und Schwefelwasserstoff und Abkühlen des Gasgemisches. Sättigt man wässerige Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine Lösung von Ammoniumhydrosulfid.

Formel siehe Darstellung von Einfach Schwefelammonium Nr. 2 a.

Eigenschaften. 1) Das Ammoniumhydrosulfid bildet farblose Nadeln oder Blättchen, die sehr flüchtig sind und sich in Wasser farblos lösen. Die farblose Lösung wird an der Luft gelb, indem sich Zweifach Schwefelammonium und unterschwefligsaures Ammonium bildet (a). Bei längerer Einwirkung des Sauerstoffs wird die gelbe Lösung wieder farblos, indem sich Schwefel abscheidet und schwefelsaures Ammonium in Lösung ist (b).

a. $8(NH^4)SH + 5O^2 = 2(NH^4)^2S^2 + 2(NH^4)^2S^2O^3 + 4H^2O$

Ammoniumhydrosulfid — Sauerstoff — Zweifach Schwefelammonium (Ammoniumdisulfid) — Unterschwefligsaures Ammonium (Ammoniumthiosulfat) — Wasser

b. $2(NH^4)^2S^2 + 2(NH^4)^2S^2O^3 + 5O^2 = 4(NH^4)^2SO^4 + 2S^2$

Zweifach Schwefelammonium (Ammoniumdisulfid) — Unterschwefligsaures Ammonium (Ammoniumthiosulfat) — Sauerstoff — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Schwefel

2) Wird die Lösung des Ammoniumhydrosulfids mit einer Säure versetzt, so entweicht Schwefelwasserstoff und ein Salz der betreffenden Säure wird gebildet.

$(NH^4)SH + HNO^3 = (NH^4)NO^3 + H^2S$

Ammoniumhydrosulfid — Salpetersäure — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

3) Das Ammoniumhydrosulfid löst Schwefel auf unter Bildung von Polysulfiden und Freiwerden von Schwefelwasserstoff.

$2(NH^4)SH + S^2 = (NH^4)^2S^3 + H^2S$

Ammoniumhydrosulfid — Schwefel — Dreifach Schwefelammonium (Ammoniumtrisulfid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

4) Die Lösung des Ammoniumhydrosulfids wird unter dem Namen Schwefelammonium in der Analyse benützt. Sie dient, aus Metallsalzen, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht gefällt werden, wie Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Mangansalze, in alkalischer oder neutraler Lösung Schwefelmetalle zu fällen (a). Ferner findet sie Anwendung zur Scheidung des Schwefelwasserstoffniederschlages, indem einige Schwefelmetalle, wie Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn sich in Ammoniumhydrosulfidlösung lösen, damit Sulfosalze bildend (b). Aus Aluminiumsalzlösungen fällt dieselbe Aluminiumhydroxyd (c), aus Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalzen bei Gegenwart von Phosphorsäure phosphorsaure Salze (d).

a. $MnSO^4 + (NH^4)SH + NH^3. = MnS + (NH^4)^2SO^4$

Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Ammoniumhydrosulfid — Ammoniak — Schwefelmangan (Mangansulfid) — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

b. $As^2S^3 + 6(NH^4)SH = 2(NH^4)^3AsS^3 + 3H^2S$

Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid) — Ammoniumhydrosulfid — Sulfarsenigsaures Ammonium (Ammoniumsulfarsenit) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

c. $Al^2Cl^6 + 6(NH^4)SH + 6H^2O =$

Aluminiumchlorid — Ammoniumhydrosulfid — Wasser

$Al^2(OH)^6 + 6H^2S + 6NH^4Cl$

Aluminiumhydroxyd — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

d. $MgSO^4,7H^2O + H^3PO^4 + 2(NH^4)SH =$

Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Phosphorsäure — Ammoniumhydrosulfid

$$MgHPO^4,7H^2O + (NH^4)^2SO^4 + 2H^2S$$

Einfach saures phosphorsaures Magnesium (Magnesiumhydrophosphat) — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Ammoniumpolysulfide.

Bildung. 1) Sie entstehen beim Auflösen von Schwefel in Einfach Schwefelammonium (a) oder in Ammoniumhydrosulfid (b) oder beim Erhitzen von Chlorammonium mit den entsprechenden Schwefelverbindungen des Kaliums, wobei Ammoniumpolysulfid sublimiert und Chlorkalium zurückbleibt (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Einfach Schwefelammoniums Nr. 2.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Ammoniumhydrosulfids Nr. 3.*

c. $$K^2S^5 + 2NH^4Cl = (NH^4)^2S^5 + 2KCl$$

Fünffach Schwefelkalium (Kaliumpentasulfid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Fünffach Schwefelammonium (Ammoniumpentasulfid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

2) Löst man Schwefel in einer konzentrierten Lösung von Einfach-Schwefelammonium und leitet man abwechselnd Ammoniak und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, so krystallisiert beim Abkühlen Fünffach Schwefelammonium in orangeroten Prismen aus. Läfst man diese an warmer, trockner Luft liegen, so zersetzen sie sich in Ammoniak, Ammoniumhydrosulfid und Siebenfach Schwefelammonium, das in rubinroten Krystallen zurückbleibt.

$$3(NH^4)^2S^5 = 2(NH^4)^2S^7 + (NH^4)SH + NH^3$$

Fünffach Schwefelammonium (Ammoniumpentasulfid) — Siebenfach Schwefelammonium (Ammoniumheptasulfid) — Ammoniumhydrosulfid — Ammoniak

Eigenschaften. Werden die Lösungen der Ammoniumpolysulfide mit einer Säure versetzt, so entsteht ein Ammoniumsalz der betreffenden Säure, Schwefelwasserstoff wird frei und Schwefel wird abgeschieden.

$$(NH^4)^2S^5 + H^2SO^4 = (NH^4)^2SO^4 + H^2S + 2S^2$$

Fünffach Schwefelammonium (Ammoniumpentasulfid) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefel

---

Metalle der alkalischen Erden.

Baryum Ba, Strontium Sr, Calcium Ca.

Allgemeine Eigenschaften. Die Metalle der alkalischen Erden sind weifs oder goldgelb, bei gewöhnlicher Temperatur hart,

verwandeln sich an feuchter Luft in Metallhydroxyde, schmelzen bei Rotglut und verbrennen, an der Luft erhitzt, mit glänzendem Lichte zu Metalloxyden, alkalische Erden genannt. Wasser zerlegen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur. In ihren Verbindungen treten sie zweiwertig auf. Die Oxyde der alkalischen Erdmetalle vereinigen sich mit Wasser zu Hydroxyden, auch kaustische alkalische Erden genannt. Ihre Salze sind zum Teil in Wasser löslich, zum Teil unlöslich, wie die neutralen kohlensauren und phosphorsauren Salze. Sie werden daher durch die kohlensauren und phosphorsauren Salze der Alkalimetalle aus ihren Salzlösungen gefällt, ebenso durch kohlensaures Ammonium. Durch Schwefelwasserstoff werden ihre Salzlösungen nicht gefällt; Schwefelammonium fällt sie bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Oxalsäure als phosphorsaure oder oxalsaure Salze.

Baryum. Ba.

Atomgewicht = 137; zweiwertig.

Vorkommen. Das Baryum findet sich vorzüglich als schwefelsaures Baryum, Schwerspath, und als kohlensaures Baryum, Witherit.

Darstellung. Man leitet durch geschmolzenes Chlorbaryum einen starken galvanischen Strom; am negativen Pole scheidet sich Baryum ab.

Eigenschaften. Das Baryum stellt ein gelbes Metall dar, welches sich an der Luft schnell oxydiert und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, indem Wasserstoff frei wird und das gebildete Baryumoxyd sich in Wasser als Baryumhydroxyd löst.

$$\underset{\text{Baryum}}{Ba} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Baryumhydroxyd}}{Ba(OH)^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Verbindungen des Baryums mit Sauerstoff.

Baryumoxyd	BaO	
Baryumhydroxyd	$Ba(OH)^2$	$= Ba\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$
Baryumsuperoxyd	BaO^2.	

Baryumoxyd (Baryterde).

BaO.

Molekulargewicht = 153.

Darstellung. 1) Wird salpetersaures Baryum stark geglüht,

so entweicht Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Stickstoff, und Baryumoxyd bleibt zurück.

$2Ba(NO^3)^2$	$=$	$2BaO$	$+$	$2NO^2$	$+$	N^2	$+$	$3O^2$
Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Baryumoxyd		Stickstoffdioxyd		Stickstoff		Sauerstoff

2) Wird kohlensaures Baryum mit Kohle stark geglüht, so entweicht Kohlenoxyd und Baryumoxyd ist im Rückstand.

$BaCO^3$	$+$	C	$=$	BaO	$+$	$2CO$
Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)		Kohlenstoff		Baryumoxyd		Kohlenoxyd

Eigenschaften. Das Baryumoxyd stellt eine grauweifse Masse dar, die erst in Weifsglut schmilzt, und mit Wasser übergossen sich in Baryumhydroxyd verwandelt.

BaO	$+$	H^2O	$=$	$Ba(OH)^2$
Baryumoxyd		Wasser		Baryumhydroxyd

Baryumhydroxyd.

$$Ba(OH)^2 = Ba''\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \end{cases} = Ba(OH)^2$$

Molekulargewicht = 171.

Darstellung. 1) Wird Baryumoxyd mit Wasser befeuchtet, so entsteht Baryumhydroxyd.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Baryumoxyds.

2) Man trägt in siedende Natronlauge von 1,1 bis 1,5 spez. Gew. eine äquivalente Menge Chlorbaryum ein, filtriert und läfst erkalten; es krystallisiert Baryumhydroxyd mit 8 Molekülen Wasser.

$BaCl^2$	$+$	$2NaOH$	$+$	$8H^2O$	$=$	$Ba(OH)^2, 8H^2O$	$+$	$2NaCl$
Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Natriumhydroxyd		Wasser		Baryumhydroxyd		Chlornatrium (Natriumchlorid)

3) Wird ein inniges Gemenge von schwefelsaurem Baryum und Kohle geglüht, so entsteht Schwefelbaryum und Kohlenoxyd entweicht (a). Wird die Lösung des Schwefelbaryums mit Kupferoxyd gekocht, so entsteht Schwefelkupfer und Baryumhydroxyd ist in Lösung, die durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht wird (b).

a.	$BaSO^4$	$+$	$4C$	$=$	BaS	$+$	$4CO$
	Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Kohlenstoff		Schwefelbaryum (Baryumsulfid)		Kohlenoxyd

b. BaS	+	CuO	+	$9H^2O$	=	$Ba(OH)^2, 8H^2O$	+	CuS
Schwefelbaryum (Baryumsulfid)		Kupferoxyd		Wasser		Baryumhydroxyd		Schwefelkupfer (Kupfersulfid)

4) Wird Schwefelbaryum mit kochendem Wasser behandelt, so zerfällt es in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid; nach Eindampfen der Lösung krystallisiert ersteres heraus.

$2BaS$	+	$10H^2O$	=	$Ba(OH)^2, 8H^2O$	+	$Ba(SH)^2$
Schwefelbaryum (Baryumsulfid)		Wasser		Baryumhydroxyd		Baryumhydrosulfid

Eigenschaften. Das Baryumhydroxyd krystallisiert in wasserhellen Prismen und Tafeln, die an trockener Luft verwittern und Kohlensäureanhydrid aus der Luft anziehen unter Bildung von kohlensaurem Baryum. Auch die wässerige Lösung (Barytwasser) zieht Kohlensäureanhydrid aus der Luft an und kohlensaures Baryum wird niedergeschlagen; sie findet deshalb in der chemischen Analyse zur Bestimmung von Kohlensäureanhydrid Verwendung.

$Ba(OH)^2$	+	CO^2	=	$BaCO^3$	+	H^2O
Baryumhydroxyd		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)		Wasser

Baryumsuperoxyd (Baryumdioxyd).

$$BaO^2 = Ba''\langle {O'' \atop O''} \rangle = Ba \left\{ {O \atop O} \right.$$

Molekulargewicht = 169.

Darstellung. 1) Wird über schwach glühendes Baryumoxyd trockenes Sauerstoffgas geleitet, so entsteht Baryumsuperoxyd.

$2BaO$	+	O^2	=	$2BaO^2$
Baryumoxyd		Sauerstoff		Baryumsuperoxyd (Baryumdioxyd)

2) Leitet man Luft über rotglühendes Baryumhydroxyd, so tritt Wasser aus und Baryumsuperoxyd wird gebildet.

$2Ba(OH)^2$	+	O^2	=	$2BaO^2$	+	$2H^2O$
Baryumhydroxyd		Sauerstoff		Baryumsuperoxyd (Baryumdioxyd)		Wasser

Eigenschaften. 1) Das Baryumsuperoxyd ist ein weifses Pulver, das stärker geglüht in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt.

$2BaO^2$	=	$2BaO$	+	O^2
Baryumsuperoxyd (Baryumdioxyd)		Baryumoxyd		Sauerstoff

2) Durch kochendes Wasser wird das Baryumsuperoxyd in Baryumhydroxyd und Sauerstoff zerlegt.

$$2BaO^2 + 2H^2O = 2Ba(OH)^2 + O^2$$

Baryumsuperoxyd (Baryumdioxyd) — Wasser — Baryumhydroxyd — Sauerstoff

3) Wird Baryumsuperoxyd in verdünnte Säure gebracht, so entsteht ein Baryumsalz und Wasserstoffsuperoxyd.

$$BaO^2 + H^2SO^4 = BaSO^4 + H^2O^2$$

Baryumsuperoxyd (Baryumdioxyd) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Wasserstoffsuperoxyd

Baryumsalze.

Erkennung. 1) Aus den löslichen Baryumsalzen scheiden kohlensaures Kalium, Natrium und Ammonium weisses kohlensaures Baryum (a), Schwefelsäure und schwefelsaure Salze weisses schwefelsaures Baryum (b), Kieselfluorwasserstoffsäure durchscheinendes Kieselfluorbaryum (c), chromsaures und dichromsaures Kalium gelbes chromsaures Baryum (d) aus; phosphorsaures Natrium erzeugt in der neutralen Lösung eines Baryumsalzes einen weifsen Niederschlag von einfach saurem phosphorsaurem Baryum (e), in der alkalischen Lösung neutrales phosphorsaures Baryum (f); Kalium- und Natriumhydroxyd fällt aus nicht zu verdünnten Baryumsalzlösungen einen krystallinischen Niederschlag von Baryumhydroxyd (g).

a. $$3Ba(NO^3)^2 + 2\left[(NH^4)HCO^3 + CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\NH^2\end{matrix}\right.\right] + H^2O =$$

Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat) — Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat) — Wasser

$$3BaCO^3 + 6(NH^4)NO^3 + CO^2$$

Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $$BaCl^2 + CaSO^4 = BaSO^4 + CaCl^2$$

Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat) — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Chlorcalcium (Calciumchlorid)

c. $$Ba(ClO^3)^2 + H^2SiFl^6 = BaSiFl^6 + 2HClO^3$$

Chlorsaures Baryum (Baryumchlorat) — Kieselfluorwasserstoff (Wasserstoffsilicofluorid) — Kieselfluorbaryum (Baryumsilicofluorid) — Chlorsäure

d. $$2BaCl^2 + K^2Cr^2O^7 + H^2O =$$

Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) — Wasser

$2BaCrO^4$ + $2KCl$ + $2HCl$
Chromsaures Baryum (Baryumchromat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

e. $Ba(NO^3)^2 + Na^2HPO^4 = BaHPO^4 + 2NaNO^3$
Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat) — Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatrium-hydrophosphat) — Einfach saures phosphorsaures Baryum (Baryumhydrophosphat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

f. $3Ba(NO^3)^2 + 2Na^2HPO^4 + 2NaOH =$
Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat) — Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatrium-hydrophosphat) — Natriumhydroxyd

$Ba^3(PO^4)^2 + 6NaNO^3 + 2H^2O$
Neutrales phosphorsaures Baryum (Baryumphosphat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) — Wasser

g. $BaCl^2 + 2NaOH = Ba(OH)^2 + 2NaCl$
Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Natriumhydroxyd — Baryumhydroxyd — Chlornatrium (Natriumchlorid)

2) Baryumsalze färben die nicht leuchtende Flamme gelblichgrün.

Wichtigere Baryumsalze sind:

Chlorbaryum (Baryumchlorid).

$BaCl^2, 2H^2O$.

Molekulargewicht = 244.

Darstellung. 1) Man löst kohlensaures Baryum in Chlorwasserstoffsäure und verdampft die Lösung zur Krystallisation.

$BaCO^3 + 2HCl + H^2O = BaCl^2, 2H^2O + CO^2$
Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Wasser — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

2) Behandelt man Schwefelbaryum, welches man durch Glühen von schwefelsaurem Baryum mit Kohle erhalten (siehe bei Darstellung von Baryumhydroxyd Nr. 3) mit Wasser, so ist Baryumhydrosulfid und Baryumhydroxyd gelöst (a). Auf Zusatz von Salzsäure entweicht Schwefelwasserstoff und Chlorbaryum und Wasser wird gebildet (b). Die Lösung wird zur Krystallisation verdampft.

a. $2BaS + 2H^2O = Ba(OH)^2 + Ba(SH)^2$
Schwefelbaryum (Baryumsulfid) — Wasser — Baryumhydroxyd — Baryumhydrosulfid)

b. $Ba(OH)^2$ + $Ba(SH)^2$ + $4HCl$ =
Baryumhydroxyd — Baryumhydrosulfid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$2BaCl^2$ + $2H^2O$ + $2H^2S$
Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Wasser — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Eigenschaften. Das Chlorbaryum krystallisiert in rhombischen Tafeln, welche luftbeständig, in Wasser leicht löslich sind, in Weingeist aber sich nicht lösen. Beim Erhitzen entweicht das Krystallwasser und es bleibt eine weifse, in der Rotglut schmelzbare Masse zurück.

Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat).

$$BaCO^3 = O'' = C^{IV} \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O'' \diagdown}{\diagdown O'' \diagup} Ba'' = CO \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\} Ba$$

Vorkommen. Das kohlensaure Baryum findet sich in der Natur als Witherit.

Darstellung. 1) Wird ein inniges Gemenge von schwefelsaurem Baryum und kohlensaurem Kalium oder Natrium geschmolzen, so entsteht kohlensaures Baryum und schwefelsaures Kalium oder Natrium. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser löst sich letzteres auf.

$BaSO^4$ + K^2CO^3 = $BaCO^3$ + K^2SO^4
Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

2) Wird eine kalte Lösung von 3 Teilen Chlorbaryum in 25 Teilen Wasser mit einer kalten Lösung von 1 Teil kohlensaurem Ammonium in 2 Teilen Wasser und 2 Teilen Ammoniaklösung versetzt, so scheidet sich kohlensaures Baryum aus und Chlorammonium ist gelöst.

$$2BaCl^2 + \left[(NH^4)HCO^3 + CO \left\{ \begin{matrix} ONH^4 \\ NH^2 \end{matrix} \right. \right] + NH^3 + H^2O =$$
Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat) — Ammoniak — Wasser

$2BaCO^3$ + $4NH^4Cl$
Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

Eigenschaften. Das kohlensaure Baryum ist ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver, das beim starken Glühen Kohlensäure verliert und Baryumoxyd zurückläfst (a). Leitet man über rotglühendes kohlensaures Baryum Wasserdampf, so entweicht Kohlensäureanhydrid und Baryumhydroxyd wird gebildet (b). Durch Säuren,

wie Salzsäure, Salpetersäure wird dasselbe zerlegt, indem Kohlensäureanhydrid entweicht und ein Salz der betreffenden Säure entsteht (c).

a. $BaCO^3 = BaO + CO^2$

Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) — Baryumoxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $BaCO^3 + H^2O = Ba(OH)^2 + CO^2$

Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) — Wasser — Baryumhydroxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

c. *Formel siehe bei Darstellung von Chlorbaryum Nr. 1.*

Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat).

$$BaSO^4 = S''\begin{matrix} O''-O'' \\ O''-O'' \end{matrix}Ba'' = SO^2\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}Ba$$

Molekulargewicht = 233.

Vorkommen. Das schwefelsaure Baryum findet sich in der Natur als Schwerspath.

Darstellung. Wird ein lösliches Baryumsalz mit Schwefelsäure oder einer Auflösung eines schwefelsauren Salzes versetzt, so scheidet sich schwefelsaures Baryum aus.

Formel siehe bei Erkennung der Baryumsalze Nr. 1 b.

Eigenschaften. 1) Das schwefelsaure Baryum ist ein feines weifses Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich teilweise zu saurem schwefelsaurem Baryum, das beim Erkalten krystallisiert.

$BaSO^4 + H^2SO^4 = BaH^2(SO^4)^2$

Schwefelsaures Baryum — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Baryum (Baryumhydrosulfat)

2) Beim Glühen mit Kohle (a) oder im Wasserstoff- oder Kohlenoxydgase (b) wird es zu Schwefelbaryum.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Baryumhydroxyd Nr. 3 a.*

b. $BaSO^4 + 4H^2 = BaS + 4H^2O$

Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Wasserstoff — Schwefelbaryum (Baryumsulfid) — Wasser

3) Wird schwefelsaures Baryum mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium gekocht oder besser mit demselben geschmolzen, so entsteht kohlensaures Baryum und schwefelsaures Natrium (a). Wird der Rückstand mit Wasser behandelt, so löst sich letzteres auf, während ersteres zurückbleibt und sich in Salzsäure oder Salpetersäure als Chlorbaryum (b) oder salpetersaures Baryum löst.

a. *Formel siehe bei Darstellung von kohlensaurem Baryum Nr. 1.*
b. *Formel siehe bei Darstellung von Chlorbaryum Nr. 1 a.*

Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat).

$$Ba(NO^3)^2 = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>\!N^v - O''\!\!\diagdown \qquad \\ \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>\!N^v - O''\!\!\diagup\; >Ba'' = \begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right. Ba$$

Molekulargewicht = 261.

Darstellung. 1) Wird kohlensaures Baryum oder Schwefelbaryum in Salpetersäure gelöst, so bildet sich salpetersaures Baryum unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid (a) oder Schwefelwasserstoff (b).

a. $BaCO^3$	+	$2HNO^3$	=	$Ba(NO^3)^2$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)		Salpetersäure		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

b. BaS	+	$2HNO^3$	=	$Ba(NO^3)^2$	+	H^2S
Schwefelbaryum (Baryumsulfid)		Salpetersäure		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

2) Werden heifse konzentrierte Lösungen von 4 Teilen Chlorbaryum und 3 Teilen salpetersaurem Natrium gemischt, so scheidet sich beim Erkalten salpetersaures Baryum aus, während Chlornatrium gelöst bleibt.

$BaCl^2$	+	$2NaNO^3$	=	$Ba(NO^3)^2$	+	$2NaCl$
Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)

Eigenschaften. Das salpetersaure Baryum bildet weifse, luftbeständige Oktaëder. Beim Glühen zerfällt es in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff, Stickstoff und Baryumoxyd.

Formel siehe bei Darstellung von Baryumoxyd Nr. 1.

Chlorsaures Baryum (Baryumchlorat).

$$Ba(ClO^3)^2, H^2O = \begin{matrix} Cl' - O'' - O'' - O''\diagdown \\ Cl' - O'' - O'' - O''\diagup \end{matrix}\!Ba'' + H^2O = \begin{matrix} ClO^2 \\ ClO^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right. Ba, H^2O$$

Darstellung. 1) Man leitet Chlor in eine erhitzte Lösung

von Baryumhydroxyd; es bildet sich Chlorbaryum und chlorsaures Baryum und letzteres krystallisiert beim Eindampfen der Lösung heraus.

$$6 Ba(OH)^2 + 6 Cl^2 = Ba(ClO^3)^2, H^2O + 5 BaCl^2 + 5 H^2O$$

Baryumhydroxyd — Chlor — Chlorsaures Baryum (Baryumchlorat) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Wasser

2) Man löst gleiche Teile von krystallisiertem schwefelsaurem Ammonium und chlorsaurem Kalium in Wasser. Es bildet sich schwefelsaures Kalium und chlorsaures Ammonium (a). Verdampft man bis zu einem dünnen Brei und mischt mit 80 prozentigem Weingeist, so bleibt ersteres ungelöst, während sich letzteres auflöst (a). Nach eintägigem Stehen wird der Weingeist abdestilliert und mit Baryumhydroxyd versetzt; es bildet sich chlorsaures Baryum, Ammoniak und Wasser (b). Nach Entfernung des überschüssigen Baryumhydroxyds durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid (c) wird filtriert und zur Krystallisation verdampft.

a. $$(NH^4)^2SO^4 + 2 KClO^3 = 2 (NH^4)ClO^3 + K^2SO^4$$

Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat) — Chlorsaures Ammonium (Ammoniumchlorat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

b. $$2 (NH^4)ClO^3 + Ba(OH)^2 =$$

Chlorsaures Ammonium (Ammoniumchlorat) — Baryumhydroxyd

$$Ba(ClO^3)^2, H^2O + 2 NH^3 + H^2O$$

Chlorsaures Baryum (Baryumchlorat) — Ammoniak — Wasser

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Baryumhydroxyds.*

Eigenschaften. Das chlorsaure Baryum bildet wasserhelle Prismen, die in 4 Teilen Wasser löslich sind und die Flamme schön grün färben. Es dient zur Darstellung von Chlorsäure (siehe Seite 119).

Schwefelverbindungen des Baryums.

Einfach Schwefelbaryum (Baryumsulfid)	BaS
Baryumhydrosulfid	$Ba(SH)^2$
Dreifach Schwefelbaryum (Baryumtrisulfid)	BaS^3
Vierfach Schwefelbaryum (Baryumtetrasulfid)	BaS^4
Fünffach Schwefelbaryum (Baryumpentasulfid)	BaS^5.

Einfach Schwefelbaryum (Baryumsulfid).

Ba S.

Darstellung. 1) Wird Baryumoxyd in Schwefelwasserstoffgas geglüht, so bildet sich Schwefelbaryum und Wasser.

BaO	+	H^2S	=	BaS	+	H^2O
Baryumoxyd		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)		Schwefelbaryum (Baryumsulfid)		Wasser

2) Beim Glühen eines innigen Gemenges von schwefelsaurem Baryum und Kohle entweicht Kohlenoxyd und Schwefelbaryum bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Baryumhydroxyd Nr. 3 a.

Eigenschaften. 1) Das Schwefelbaryum stellt eine rötlichgelbe Masse dar, die sich beim Lösen in Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid zerlegt.

Formel siehe bei Darstellung von Chlorbaryum Nr. 2 a.

2) Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt löst es sich als Chlorbaryum (a), mit Salpetersäure als salpetersaures Baryum (b), und Schwefelwasserstoff entweicht.

a. BaS	+	$2HCl$	=	$BaCl^2$	+	H^2S
Schwefelbaryum (Baryumsulfid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorbaryum (Baryumchlorid)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)

b. *Formel siehe bei Darstellung von salpetersaurem Baryum Nr. 1 b.*

Baryumhydrosulfid (Baryumsulfhydrat).

$$Ba(SH)^2 = Ba''\langle {S''-H' \atop S''-H'} = Ba\left\{ {SH \atop SH} \right.$$

Darstellung. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Baryumhydroxyd, so entsteht Baryumhydrosulfid. Beim Verdampfen im Vacuum entstehen weiſse, undurchsichtige Krystalle.

$Ba(OH)^2$	+	$2H^2S$	=	$Ba(SH)^2$	+	$2H^2O$
Baryumhydroxyd		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)		Barymhydrosulfid		Wasser

Die Polysulfide des Baryums bilden sich beim Kochen von Einfach Schwefelbaryum und Schwefel mit Wasser. Wird Baryumhydroxyd mit Schwefel gekocht, so bildet sich Fünffach Schwefelbaryum neben unterschwefligsaurem Baryum.

$3Ba(OH)^2$	+	$6S^2$	=	$2BaS^5$	+	BaS^2O^3	+	$3H^2O$
Baryumhydroxyd		Schwefel		Fünffach Schwefelbaryum (Baryumpentasulfid)		Unterschwefligsaures Baryum (Baryumthiosulfat)		Wasser

Strontium. Sr.

Atomgewicht = 87,5; zweiwertig.

Vorkommen. Das Strontium findet sich vorzüglich als schwefelsaures Strontium im Cölestin und als kohlensaures Strontium im Strontianit.

Darstellung. Leitet man durch geschmolzenes Chlorstrontium einen starken galvanischen Strom, so scheidet sich Strontium am negativen Pole ab.

Eigenschaften. Das Strontium ist ein goldgelbes Metall, das an der Luft erhitzt zu Strontiumoxyd verbrennt, sich an der Luft rasch oxydiert und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Verbindungen des Strontiums mit Sauerstoff.

Strontiumoxyd	SrO
Strontiumhydroxyd	$Sr(OH)^2 = Sr\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$
Strontiumsuperoxyd	$SrO^2 = Sr\begin{cases} O \\ O \end{cases}$

Diese Verbindungen werden ganz analog den entsprechenden Baryumverbindungen dargestellt und zeigen auch die gleichen Eigenschaften.

Strontiumsalze.

Sie zeigen gleiche Eigenschaften wie die entsprechenden Baryumsalze. Doch unterscheiden sie sich von denselben durch folgendes Verhalten: Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen nur aus nicht zu verdünnten Lösungen schwefelsaures Strontium, dichromsaures Kalium und Kieselfluorwasserstoffsäure fällen Strontiumsalze nicht. Die Weingeistflamme färben die Strontiumsalze schön purpurrot. (Siehe Erkennung der Baryumsalze Seite 374).

Wichtigere Strontiumsalze sind:

Chlorstrontium	$SrCl^2, 6H^2O$
Kohlensaures Strontium (Strontiumcarbonat)	$SrCO^3 = CO\begin{cases} O \\ O \end{cases}Cr$

Schwefelsaures Strontium (Strontiumsulfat) $SrSO^4 = SO^2 \begin{cases} O \\ O \end{cases} Cr$

Salpetersaures Strontium (Strontiumnitrat) $Sr(NO^3)^2 = \begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix} \begin{cases} O \\ O \end{cases} Sr$

Das Schwefelstrontium SrS wird auf analoge Weise wie das Schwefelbaryum dargestellt (siehe dieses Seite 380).

Calcium. Ca.

Atomgewicht = 40; zweiwertig.

Vorkommen. Das Calcium ist das verbreitetste Metall. Es findet sich kohlensaures Calcium als Marmor, Kalkstein, Kalkspath, Kreide, schwefelsaures Calcium als Gyps, Anhydrit, Alabaster, Marienglas, Fluorcalcium als Flufsspath; ferner ist es Bestandteil vieler Mineralien, gelangt durch Verwitterung des Gesteins in den Boden und von da in die Pflanzen und ist in Quell-Brunnen- und Flufswasser als schwefelsaures oder saures kohlensaures Calcium gelöst. Im Tierreiche bestehen die Eierschalen, Austernschalen, Korallen hauptsächlich aus kohlensaurem Calcium, die Knochen aus phosphorsaurem Calcium.

Darstellung. Man leitet durch geschmolzenes Chlorcalcium einen starken galvanischen Strom; am negativen Pole scheidet sich Calciummetall ab.

Eigenschaften. Das Calcium ist ein hellgelbes, zähes, hämmerbares Metall, das sich an trockner Luft lange unverändert hält, an feuchter Luft sich oxydiert, an der Luft geglüht mit glänzendem Lichte zu Calciumoxyd verbrennt. Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Calciumhydroxyd.

$$\underset{\text{Calcium}}{Ca} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

Calciumoxyd	CaO
Calciumhydroxyd	$Ca(OH)^2$
Calciumsuperoxyd	CaO^2.

Calciumoxyd (Kalk; Aetzkalk).

CaO.

Molekulargewicht = 56.

Darstellung. 1) Das Calciumoxyd wird im grofsen dargestellt

durch Glühen von Kalkstein, welche Operation Brennen des Kalkes genannt wird; Kohlensäureanhydrid entweicht und Calciumoxyd (gebrannter Kalk) bleibt zurück. Um reines Calciumoxyd zu erhalten, wird weifser Marmor, der aus sehr reinem kohlensauren Calcium besteht, geglüht.

$$CaCO^3 = CaO + CO^2$$

$CaCO^3$	CaO	CO^2
Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)	Calciumoxyd	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

2) Wird salpetersaures Calcium geglüht, so entweicht Stickstoff, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff, und Calciumoxyd ist im Rückstand.

$$2Ca(NO^3)^2 = 2CaO + 2NO^2 + N^2 + 3O^2$$

$2Ca(NO^3)^2$	$2CaO$	$2NO^2$	N^2	$3O^2$
Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)	Calciumoxyd	Stickstoffdioxyd	Stickstoff	Sauerstoff

Eigenschaften. 1) Das Calciumoxyd stellt eine weifse, amorphe Masse dar, die an der Luft begierig Wasser und Kohlensäureanhydrid anzieht und sich in kohlensaures Calcium und Calciumhydroxyd verwandelt.

$$2CaO + H^2O + CO^2 = Ca(OH)^2 + CaCO^3$$

$2CaO$	H^2O	CO^2	$Ca(OH)^2$	$CaCO^3$
Calciumoxyd	Wasser	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Calciumhydroxyd	Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)

2) Mit Wasser befeuchtet, nimmt es dasselbe unter starker Erhitzung auf und verwandelt sich in Calciumhydroxyd.

$$CaO + H^2O = Ca(OH)^2$$

CaO	H^2O	$Ca(OH)^2$
Calciumoxyd	Wasser	Calciumhydroxyd

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Calcaria usta.**

1) Dichte, weifsliche Massen, welche mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser besprengt sich stark erhitzen und zu Pulver zerfallen, indem Calciumhydroxyd entsteht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Calciumoxyds Nr. 2.

2) Mit der 3- bis 4fachen Menge Wasser bilden sie einen dicken, gleichmäfsigen Brei, der in Salpetersäure fast ohne Aufbrausen zum gröfsten Teile unter Bildung von salpetersaurem Calcium löslich ist (a). Ist kohlensaures Calcium zugegen, so entweicht Kohlensäureanhydrid unter Aufbrausen (b).

a. $$CaO + 2HNO^3 = Ca(NO^3)^2 + H^2O$$

CaO	$2HNO^3$	$Ca(NO^3)^2$	H^2O
Calciumoxyd	Salpetersäure	Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)	Wasser

b. $$CaCO^3 + 2HNO^3 = Ca(NO^3)^2 + CO^2 + H^2O$$

$CaCO^3$	$2HNO^3$	$Ca(NO^3)^2$	CO^2	H^2O
Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)	Salpetersäure	Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

3) Wird die salpetersaure Lösung (siehe Nr. 2) mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Natrium versetzt, so erzeugt oxalsaures Ammonium einen weifsen

Niederschlag von oxalsaurem Calcium (a). Der Zusatz von essigsaurem Natrium hat den Zweck, überschüssige Salpetersäure zu entfernen, indem sich diese damit umsetzt in salpetersaures Natrium und freie Essigsäure (b), in welch' letzterer Säure das oxalsaure Ammonium unlöslich ist.

a. $$Ca(NO^3)^2 + (NH^4)^2C^2O^4 + H^2O = CaC^2O^4, H^2O + 2(NH^4)NO^3$$

Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)	Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat)	Wasser	Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)	Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

b. $$HNO^3 + NaC^2H^3O^2 = NaNO^3 + C^2H^4O^2$$

Salpetersäure	Essigsaures Natrium (Natriumacetat)	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)	Essigsäure

Oesterr. Pharmac. Calcium oxydatum.

(Calcaria caustica. Calx viva.)

Prüfung. 1) Möglichst weifse Stücke, welche Wasser rasch binden und mit diesem zu einem zarten Pulver von Calciumhydroxyd zerfallen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Calciumoxyds Nr. 2.

2) Mit verdünnter Salzsäure dürfen sie nicht allzusehr aufbrausen. Es bildet sich Chlorcalcium (a); ist kohlensaures Calcium zugegen, so entweicht Kohlensäureanhydrid unter Aufbrausen (b).

a. $$CaO + 2HCl = CaCl^2 + H^2O$$

Calciumoxyd	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Chlorcalcium (Calciumchlorid)	Wasser

b. $$CaCO^3 + 2HCl = CaCl^2 + CO^2 + H^2O$$

Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Chlorcalcium (Calciumchlorid)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

---

Calciumhydroxyd.

$$Ca(OH)^2 = Ca''\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \end{cases} = Ca\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Molekulargewicht = 74.

Darstellung. 1) Wird Calciumoxyd mit Wasser zusammengebracht, so wird letzteres unter starker Erhitzung gebunden und es entsteht Calciumhydroxyd. Diese Operation wird Löschen des Kalkes genannt.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Calciumoxyds Nr. 2.

2) Werden Calciumsalzlösungen mit Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein weifser Niederschlag von Calciumhydroxyd aus.

$$Ca(NO^3)^2 + 2NaOH = Ca(OH)^2 + 2NaNO^3$$

Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)	Natriumhydroxyd	Calciumhydroxyd	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Eigenschaften. 1) Das Calciumhydroxyd ist ein lockeres, weifses Pulver, das aus der Luft begierig Kohlensäureanhydrid anzieht und sich in kohlensaures Calcium verwandelt.

$$Ca(OH)^2 + CO^2 = CaCO^3 + H^2O$$

Calciumhydroxyd — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Wasser

2) Beim Glühen entweicht Wasser und Calciumoxyd bleibt zurück.

$$Ca(OH)^2 = CaO + H^2O$$

Calciumhydroxyd — Calciumoxyd — Wasser

3) Das Calciumhydroxyd löst sich wenig in Wasser, mehr in Kochsalzlösung, Salmiaklösung, Glycerin und Zuckerlösung. Wird es mit wenig Wasser angerührt, so erhält man einen Kalkbrei, mit mehr Wasser eine Kalkmilch. Läfst man die Kalkmilch absetzen, so stellt die klare Flüssigkeit Kalkwasser dar.

4) Der Kalkbrei findet mit Sand vermischt als Luftmörtel Verwendung. Die allmähliche Erhärtung des Mörtels beruht auf der Bildung von kohlensaurem Calcium und wenig kieselsaurem Calcium. Wendet man zur Darstellung von Aetzkalk Kalksteine an, welche reich an kieselsaurer Thonerde sind, und wird dieser fein gepulvert mit Wasser angerührt, so erhärtet er unter Wasser sehr bald. Er hat den Namen hydraulischer Mörtel oder Cement und wird bei Wasserbauten angewendet.

Deutsche Pharmac. Aqua Calcariae.

Darstellung. 1 Teil gebrannter Kalk werde mit 4 Teilen Wasser gelöscht und unter Umrühren mit 50 Teilen Wasser vermischt. Nach einigen Stunden giefse man die Flüssigkeit fort, welche die leichter löslichen Kalium- und Natriumverbindungen des Kalkes enthält, und vermische den Bodensatz mit weiteren 50 Teilen Wasser.

Prüfung. 1) Das Kalkwasser sei klar, farblos, von stark alkalischer Reaktion. Es zieht leicht Kohlensäureanhydrid aus der Luft an, und scheidet sich kohlensaures Calcium ab.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Calciumhydroxyds Nr. 1.

2) 100 ccm Kalkwasser mit 3,5 bis 4 ccm Normalsalzsäure gemischt, dürfen keine saure Flüssigkeit geben. Ist hinreichend Calciumhydroxyd gelöst, so wird alle Salzsäure als Chlorcalcium gebunden, und die Flüssigkeit wird noch alkalisch oder neutral reagieren.

$$Ca(OH)^2 + 2HCl = CaCl^2 + 2H^2O$$

Calciumhydroxyd (74) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5) — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Wasser

1 Molekül Calciumhydroxyd (= 74) bedarf zur Sättigung 2 Moleküle Chlorwasserstoff (= 73). Die Normalsalzsäure enthält in 1 Liter 36,5 gr (= 1 Molekül) Chlorwasserstoff; 1 ccm enthält daher 0,0365 gr Chlorwasserstoff und sättigt 0,037 gr Calciumhydroxyd. 3,5 bis 4,0 ccm Normalsalzsäure sättigen 3,5 × 0,037 = 0,1295 gr bis 4,0 × 0,037 = 0,148 gr Calciumhydroxyd, die in 100 gr Kalkwasser mindestens enthalten sein sollen.

Oesterr. Pharmac. Aqua Calcis.

(Aqua Calcariae. Calcaria soluta. Liquor Calcis.)

Darstellung. 100 gr frisch gebranntes Calciumoxyd werde in einem Thongeschirr mit 50 gr gemeinen Wassers besprengt, und nachdem es gelöscht

ist, mit 10 000 gr Wasser vermischt. Der dünne Brei wird in Flaschen gegossen, letztere gut verstopft und bisweilen der Inhalt aufgeschüttelt.

Prüfung. Das Kalkwasser mufs sich beim Kochen trüben, indem das Calciumhydroxyd in kochendem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. Findet keine Trübung statt, so enthält das Kalkwasser zu wenig Calciumhydroxyd gelöst.

Calciumsuperoxyd.

$$CaO^2 = Ca'' \langle \begin{matrix} O'' \\ | \\ O'' \end{matrix}$$

Bringt man Wasserstoffsuperoxyd mit Kalkwasser zusammen, so scheidet sich ein weifses Pulver von Calciumsuperoxyd aus.

H^2O^2	+	$Ca(OH)^2$	=	CaO^2	+	$2H^2O$
Wasserstoff-superoxyd		Calciumhydroxyd		Calciumsuperoxyd		Wasser

Calciumsalze.

Erkennung. In den Lösungen der Calciumsalze erzeugt Kalium- und Natriumhydroxyd einen weifsen Niederschlag von Calciumhydroxyd (a), kohlensaure Salze der Alkalimetalle einen solchen von kohlensaurem Calcium (b); einfach saures phosphorsaures Natrium schlägt in den neutralen Lösungen der Calciumsalze einfach saures phosphorsaures Calcium (c), in den alkalischen Lösungen neutrales phosphorsaures Calcium (d) nieder. Oxalsaures Kalium und Ammonium erzeugen in neutralen und ammoniakalischen Lösungen der Calciumsalze einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Calcium (e), der unlöslich in Essigsäure, löslich in Salz- und Salpetersäure ist. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze bringen nur in konzentrierten Lösungen der Calciumsalze einen Niederschlag von schwefelsaurem Calcium hervor (f).

Die Calciumsalze färben die Weingeistflamme gelbrot.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Calciumhydroxyd Nr. 2.*

b. $CaCl^2$	+	Na^2CO^3	=	$CaCO^3$	+	$2NaCl$
Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)

c. $Ca(NO^3)^2$	+	Na^2HPO^4	=	$CaH(PO^4)$	+	$2NaNO^3$
Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)		Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatrium-hydrophosphat)		Einfach saures phosphors. Calcium (Calciumhydrophosphat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

d. $3Ca(NO^3)^2$	+	$2Na^2HPO^4$	+	$2NH^3$	=
Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)		Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)		Ammoniak	

$$Ca^3(PO^4)^2 + 4NaNO^3 + 2(NH^4)NO^3$$

Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

e. $$CaCl^2 + (NH^4)^2C^2O^4 + H^2O = CaC^2O^4, H^2O + 2NH^4Cl$$

Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat) — Wasser — Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

f. $$Ca(NO^3)^2 + Na^2SO^4 + 2H^2O =$$

Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Wasser

$$CaSO^4, 2H^2O + 2NaNO^3$$

Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Wichtigere Calciumsalze sind:

Chlorcalcium (Calciumchlorid).

$CaCl^2$.

Molekulargewicht = 111.

Vorkommen. Es findet sich im Meerwasser und manchen Mineralwässern gelöst.

Darstellung. Man löst Calciumoxyd, Calciumhydroxyd oder kohlensaures Calcium in Chlorwasserstoffsäure. Verdampft man die Lösung von Chlorcalcium bis zur Salzhautbildung, so krystallisiert das Salz beim Erkalten mit 6 Molekülen Krystallwasser. Um reines Chlorcalcium zu gewinnen, löst man reinen Marmor in Salzsäure (a). Will man rohes Chlorcalcium, welches meist Eisenchlorür, Manganchlorür und Chlormagnesium enthält, reinigen, so leitet man in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des rohen Salzes Chlor ein, um das Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln (b), und fügt dann Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, wodurch das Eisenchlorid als Eisenhydroxyd (c), das Manganchlorür als Manganhydroxydul und das Chlormagnesium als Magnesiumhydroxyd (d) gefällt wird, während Chlorcalcium in Lösung geht. Die filtrierte Lösung wird mit Salzsäure neutralisiert und zur Krystallisation verdampft.

a. $$CaCO^3 + 2HCl = CaCl^2 + CO^2 + H^2O$$

Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) (100) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5) — Chlorcalcium (Calciumchlorid) (111) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. $$2FeCl^2 + Cl^2 = Fe^2Cl^6$$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Chlor — Eisenchlorid (Ferrichlorid)

c. $Fe^2Cl^6 + 3Ca(OH)^2 = Fe^2(OH)^6 + 3CaCl^2$
Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Calciumhydroxyd — Eisenhydroxyd — Chlorcalcium (Calciumchlorid)

d. $MnCl^2 + MgCl^2 + 2Ca(OH)^2 =$
Manganchlorür (Manganochlorid) — Chlormagnesium (Magnesiumchlorid) — Calciumhydroxyd

$Mn(OH)^2 + Mg(OH)^2 + 2CaCl^2$
Manganhydroxydul — Magnesiumhydroxyd — Chlorcalcium (Calciumchlorid)

Eigenschaften. 1) Das Chlorcalcium krystallisiert in weifsen, hexagonalen Säulen mit 6 Molekülen Krystallwasser, von denen 4 Moleküle entweichen, wenn das Salz auf 200° erhitzt wird; stärker erhitzt wird es wasserfrei und schmilzt bei Rotglut. Das geschmolzene Chlorcalcium enthält etwas Calciumoxyd, indem ein kleiner Teil des Chlorcalciums beim Erhitzen sich mit Wasser umsetzt in Calciumoxyd und Chlorwasserstoff.

$CaCl^2 + H^2O = CaO + 2HCl$
Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Wasser — Calciumoxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2) Das geschmolzene Chlorcalcium löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Auch in Weingeist ist dasselbe löslich, und verbindet sich mit demselben zu einer krystallisierbaren Verbindung. Krystallisiertes Chlorcalcium löst sich in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung. Das krystallisierte wie geschmolzene Chlorcalcium zieht mit grofser Begierde Wasser an, weshalb es zum Entwässern von Flüssigkeiten und zum Trocknen von Gasen benützt wird.

Oesterr. Pharmac. Calcium chloratum fusum.

Prüfung. Es sei weifs, in Wasser ohne Rückstand und leicht löslich.

Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat).

$$CaCO^3 = O''{=}C^{IV}\begin{matrix}\diagup O'' \diagdown \\ \diagdown O'' \diagup\end{matrix}Ca'' = CO\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca$$

Molekulargewicht = 100.

Vorkommen. Das kohlensaure Calcium ist sehr verbreitet in der Natur. Es findet sich krystallisiert in Rhomboedern als Kalkspath und in rhombischen Säulen als Arragonit, ist daher dimorph. Marmor, Kreide, Kalkstein, Tropfstein bestehen aus kohlensaurem Calcium; auch in der Ackererde, in der Asche der Pflanzen, im Wasser ist es enthalten. In den Eierschalen, Muscheln, Korallen macht es den Hauptbestandteil aus, in den Knochen der Tiere findet es sich bis zu 10 Proz.

Darstellung. Wird die Lösung eines Calciumsalzes mit kohlensaurem Kalium oder Natrium versetzt, so scheidet sich kohlensaures Calcium ab, das aber nur sehr schwierig durch Auswaschen mit Wasser von Alkali befreit werden kann (a). Besser ist es, die Lösung des Calciumsalzes mit einer ammoniakalischen Lösung von kohlensaurem Ammonium zu fällen (b).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Calciumsalze b.*

b. $2CaCl^2 + \left[(NH^4)HCO^3 + CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\NH^2\end{matrix}\right.\right]$

Chlorcalcium (Calciumchlorid); Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat)

$+ NH^3 + H^2O = 2CaCO^3 + 4NH^4Cl$

Ammoniak; Wasser; Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat); Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

Eigenschaften. 1) Das kohlensaure Calcium stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar, das unter dem Mikroskop die Kalkspathform zeigt, wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur stattgefunden; wurde dasselbe aus siedender Lösung gefällt, so besitzt es Arragonitform. Beim Glühen entweicht Kohlensäureanhydrid und Calciumoxyd bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Calciumoxyd Nr. 1.

2) In Wasser ist es nur wenig löslich; leichter löst es sich in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, indem sich saures kohlensaures Calcium bildet (a). Als solches ist es in den Quell- und Brunnenwässern gelöst. Läfst man diese an der Luft stehen oder erhitzt man sie zum Sieden, so entweicht Kohlensäureanhydrid und kohlensaures Calcium scheidet sich aus (b).

a. $Ca(OH)^2 + 2CO^2 = CaH^2(CO^3)^2$

Calciumhydroxyd; Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd); Saures kohlensaures Calcium (Calciumhydrocarbonat)

b. $CaH^2(CO^3)^2 = CaCO^3 + CO^2 + H^2O$

Saures kohlensaures Calcium (Calciumhydrocarbonat); Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat); Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd); Wasser

---

Deutsche **Pharmac.** **Prüfung von Calcium carbonicum praecipitatum.**

1) Weifses, mikrokrystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver. In Essigsäure löst es sich unter Aufbrausen zu essigsaurem Calcium (a). Die Lösung gibt mit oxalsaurem Ammonium einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Calcium (b).

a. $CaCO^3 + 2C^2H^4O^2 = Ca(C^2H^3O^2)^2 + CO^2 + H^2O$

Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat); Essigsäure; Essigsaures Calcium (Calciumacetat); Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd); Wasser

b. $Ca(C^2H^3O^2)^2$	+	$(NH^4)^2C^2O^4$	+	H^2O	=
Essigsaures Calcium (Calciumacetat)		Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat)		Wasser	

CaC^2O^4, H^2O	+	$2(NH^4)C^2H^3O^2$
Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)		Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

2) Mit der 50fachen Menge Wasser geschüttelt gebe es ein Filtrat, das nicht alkalisch reagiert, was die Anwesenheit von kohlensaurem Kalium oder Natrium anzeigen würde.

3) Die mit Hilfe von Essigsäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 50) darf durch salpetersaures Baryum nicht verändert werden; bei Gegenwart von schwefelsaurem Calcium entstünde eine Fällung von schwefelsaurem Baryum (a). Auch darf sie durch salpetersaures Silber nach Zusatz von Salpetersäure nur opalisierend getrübt werden. Wäre Chlornatrium oder Chlorammonium durch Auswaschen nicht vollständig entfernt worden, so entstünde ein Niederschlag von Chlorsilber (b).

a. $CaSO^4$	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$Ca(NO^3)^2$
Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.*

4) Die mit Hilfe von Salzsäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 50), wobei Chlorcalcium sich bildet (a), darf durch Uebersättigen mitAmmoniak nicht getrübt werden. Ist phosphorsaures Calcium zugegen, so löst sich dieses mit Hilfe von Salzsäure als zweifach saures phosphorsaures Calcium und Chlorcalcium (b). Wird die Lösung sodann mit Ammoniak übersättigt, so scheidet sich neutrales phosphorsaures Calcium ab, und einfach saures phosphorsaures Ammonium ist in Lösung (c). Auch Thonerde wird beim Uebersättigen mit Ammoniak gelatinös als Aluminiumhydroxyd gefällt (d).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Chlorcalcium a.*

b. $Ca^3(PO^4)^2$	+	$4HCl$	=	$CaH^4(PO^4)^2$	+	$2CaCl^2$
Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)

c. $3CaH^4(PO^4)^2$	+	$8NH^3$	=	$Ca^3(PO^4)^2$	+	$4(NH^4)^2HPO^4$
Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat)		Ammoniak		Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)		Einfach saures phosphors. Ammonium (Diammoniumhydrophosphat)

d. Al^2Cl^6	+	$6NH^3$	+	$6H^2O$	=	$Al^2(OH)^6$	+	$6NH^4Cl$
Aluminiumchlorid		Ammoniak		Wasser		Aluminiumhydroxyd		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

5) Obige mit Ammoniak übersättigte Lösung (Nr. 4) darf durch Schwefelammonium nur dunkelgrün gefärbt werden, was Spuren von Eisen anzeigt. Bei einem gröſseren Eisengehalt entstünde ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen.

$2Fe^2Cl^6$	+	$6(NH^4)SH$	+	$6NH^3$	=	$4FeS$	+	$12NH^4Cl$	+	S^2
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)		Ammoniak		Schwefeleisen (Eisensulfür)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Schwefel

Oesterr. Pharmac. Calcium carbonicum purum.

(Calcaria carbonica. Carbonas Calcis praecipitatus.)

Darstellung. 50 gr Calciumoxyd löse man in 530 gr verdünnter reiner Salpetersäure, wobei sich salpetersaures Calcium bildet (a). Die Lösung lasse man einige Stunden an einem warmen Orte stehen, um das gelöste Eisen vollständig in Eisenoxydsalz zu verwandeln, und setze dann Calciumhydroxyd bis

zur alkalischen Reaktion hinzu. Hierdurch werden die im Kalke enthaltenen Beimengungen, wie Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia, welche mit in Lösung gingen, gefällt (b). Nach 24 Stunden filtriere man die Flüssigkeit und setze eine Lösung hinzu von 112 gr kohlensaurem Ammonium in 500 gr Wasser. Es scheidet sich kohlensaures Calcium aus und salpetersaures Ammonium ist in Lösung, und Ammoniak und Kohlensäureanhydrid entweicht (c). Nachdem die Mischung zum Kochen erwärmt, sammle man den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn sehr gut aus und trockne an einem warmen Orte.

a. $CaO + 2HNO^3 = Ca(NO^3)^2 + H^2O$

Calciumoxyd (56); Salpetersäure (2 . 63); Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat) (162); Wasser

b. $Mg(NO^3)^2 + Fe^2(NO^3)^6 + 4Ca(OH)^2 =$

Salpetersaures Magnesium (Magnesiumnitrat); Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat); Calciumhydroxyd

$Mg(OH)^2 + Fe^2(OH)^6 + 4Ca(NO^3)^2$

Magnesiumhydroxyd; Eisenhydroxyd; Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)

c. $Ca(NO^3)^2 + \left[(NH^4)HCO^3 + CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\NH^2\end{matrix}\right.\right] = CaCO^3$

Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat) (162); Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat) (157); Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) (100)

$+ 2(NH^4)NO^3 + NH^3 + CO^2$

Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat); Ammoniak; Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Prüfung. 1) Es sei ein weifses, sehr zartes, geschmackloses Pulver, in Wasser bei Anwesenheit von verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig löslich, indem Chlorcalcium sich bildet.

Formel siehe bei Darstellung von Chlorcalcium a.

2) Die Lösung darf weder durch Chlorbaryum, noch durch Schwefelammonium getrübt werden. Bei Anwesenheit von schwefelsaurem Calcium entstünde durch Chlorbaryum ein weifser Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a); bei Gegenwart von Eisen würde Schwefelammonium eine dunkelgrüne Färbung oder schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen erzeugen (b).

a. $CaSO^4 + BaCl^2 = BaSO^4 + CaCl^2$

Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat); Chlorbaryum (Baryumchlorid); Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat); Chlorcalcium (Calciumchlorid)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum Nr. 4 Seite 352.*

Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat).

$$CaSO^4 = S''\left\langle\begin{matrix}O''-O''\\O''-O''\end{matrix}\right\rangle Ca'' = SO^2\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. Ca$$

Molekulargewicht = 136.

Vorkommen. Das schwefelsaure Calcium findet sich wasserfrei als Anhydrit und mit 2 Molekülen Krystallwasser als Gips.

Der Gips krystallisiert im monoklinen System und heifst dann Gipsspath, Fraueneis oder Marienglas; der körnig krystallisierte führt den Namen Gipsstein und Alabaster. Das schwefelsaure Calcium ist auch in der Ackererde enthalten und in allen natürlichen Wässern gelöst.

Darstellung. Wird Calciumoxyd mit Schwefelsäure übergossen, so bildet sich schwefelsaures Calcium und Wasser (a). Werden nicht zu verdünnte Calciumsalzlösungen mit Schwefelsäure oder einer Lösung eines schwefelsauren Alkalis versetzt, so scheidet sich schwefelsaures Calcium mit 2 Molekülen Wasser aus (b).

a. $CaO + H^2SO^4 = CaSO^4 + H^2O$

Calciumoxyd; Schwefelsäure; Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat); Wasser

b. *Formel siehe bei Erkennung der Calciumsalze f.*

Eigenschaften. 1) Das gefällte schwefelsaure Calcium ist ein weifses Pulver, das sich in Wasser nur wenig löst. Das Maximum der Löslichkeit liegt bei 35°. In Weingeist ist dasselbe unlöslich. Wird der natürlich vorkommende Gips oder das gefällte Salz auf 120° erhitzt, so verliert er sein Krystallwasser (gebrannter Gips). Wird derselbe mit Wasser angerührt, so nimmt er dasselbe unter Erhärten wieder auf. Wird der Gips zu stark erhitzt, so nimmt er kein Wasser mehr auf (totgebrannter Gips).

2) Wird gefälltes schwefelsaures Calcium mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium, Natrium oder Ammonium übergossen, so verwandelt es sich in kohlensaures Calcium. Dieselbe Zersetzung erleidet auch Gips beim Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien.

$$CaSO^4, 2H^2O + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2SO^4 + 2H^2O$$

Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat); Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat); Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat); Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat); Wasser

3) Wird schwefelsaures Calcium bei Abschlufs von Luft mit Kohle geglüht, so entweicht Kohlensäureanhydrid und es bildet sich Schwefelcalcium (a). Auch beim Ueberleiten von Wasserstoffgas über erhitztes schwefelsaures Calcium (b) oder beim Erhitzen desselben mit Schwefel (c) entsteht Schwefelcalcium.

a. $CaSO^4 + C^2 = CaS + 2CO^2$

Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat); Kohlenstoff; Schwefelcalcium (Calciumsulfid); Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $CaSO^4 + 4H^2 = CaS + 4H^2O$

Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat); Wasserstoff; Schwefelcalcium (Calciumsulfid); Wasser

c. $CaSO^4 + S^2 = CaS + 2SO^2$

Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat) — Schwefel — Schwefelcalcium (Calciumsulfid) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Calcium sulfuricum ustum.**

Weifses, amorphes Pulver, welches, mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser gemischt, innerhalb 5 Minuten erhärten mufs.

Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat).

$$Ca(NO^3)^2 = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix} \!\!> N^v - O'' \diagdown \!\!\!\!\!\!\!\! \begin{matrix} \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!> N^v - O'' \diagup \; Ca'' = \begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\Big\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Ca$$

Molekulargewicht = 162.

Bildung und Darstellung. 1) Es bildet sich in der Ackererde und als sogenannter Mauersalpeter, wenn kalkhaltige Substanzen mit faulenden tierischen Stoffen, wobei sich Ammoniak entwickelt, längere Zeit der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt sind.

$$CaCO^3 + 2NH^3 + 4O^2 =$$

Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Ammoniak — Sauerstoff

$$Ca(NO^3)^2 + CO^2 + 3H^2O$$

Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

2) Beim Auflösen von kohlensaurem Calcium in verdünnter Salpetersäure entsteht salpetersaures Calcium und Kohlensäureanhydrid entweicht. Beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisiert das Salz mit 4 Molekülen Krystallwasser.

$$CaCO^3 + 2HNO^3 = Ca(NO^3)^2 + CO^2 + H^2O$$

Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Salpetersäure — Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

Eigenschaften. Das salpetersaure Calcium ist in Wasser und Weingeist löslich und stellt wasserfrei eine weifse, zerfliefsliche Masse dar. Beim Glühen entweicht Stickstoffdioxyd, Stickstoff und Sauerstoff und Calciumoxyd bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Calciumoxyd Nr. 2.

Verbindungen der Orthophosphorsäure mit Calcium.

Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)	$Ca^3(PO^4)^2$
Einfach saures phosphorsaures Calcium (Calciumhydrophosphat)	$Ca^2H^2(PO^4)^2, 4H^2O$
Zweifach saures phosphorsaures Calcium (Calciumdihydrophosphat)	$CaH^4(PO^4)^2, 2H^2O.$

Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat).

$$Ca^3(PO^4)^2 = \begin{matrix} O''=P^v\begin{cases}O''\\O''\end{cases}>Ca'' \\ \quad\quad O''>Ca'' \\ \quad\quad O''\\ O''=P^v\begin{cases}O''\\O''\end{cases}>Ca''\end{matrix} = \begin{matrix} PO\begin{cases}O\\O\end{cases}Ca \\ \begin{cases}O\\O\end{cases}Ca \\ PO\begin{cases}O\\O\end{cases}Ca\end{matrix}$$

Molekulargewicht = 310.

Vorkommen. Das neutrale phosphorsaure Calcium findet sich in der Natur als Apatit, Osteolith und Phosphorit und bildet den Hauptbestandteil der Knochen.

Darstellung. 1) Wird eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Chlorcalcium mit einfach saurem phosphorsaurem Natrium versetzt, so scheidet sich neutrales phosphorsaures Calcium aus und Chlorammonium und Chlornatrium ist in Lösung (a). Auch die neutrale Lösung von Chlorcalcium wird auf dieselbe Weise gefällt; in Lösung ist aber Chlorwasserstoffsäure und Chlornatrium (b). Erstere setzt sich mit dem gröfsten Teile des neutralen phosphorsauren Calciums um in einfach saures phosphorsaures Calcium und Chlorcalcium (c).

a. $3CaCl^2 + 2Na^2HPO^4 + 2NH^3 =$
Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat) — Ammoniak

$Ca^3(PO^4)^2 + 4NaCl + 2NH^4Cl$
Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

b. $3CaCl^2 + 2Na^2HPO^4 =$
Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatriumhydrophosphat)

$Ca^3(PO^4)^2 + 2HCl + 4NaCl$
Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

c. $Ca^3(PO^4)^2 + 2HCl = Ca^2H^2(PO^4)^2 + CaCl^2$
Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Einfach saures phosphors. Calcium (Calciumhydrophosphat) — Chlorcalcium (Calciumchlorid)

2) Wird die Lösung des zweifach sauren phosphorsauren Calciums mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich neutrales phosphorsaures Calcium aus und einfach saures phosphorsaures Ammonium ist in Lösung (a). Auch durch Schwefelammonium wird aus dieser Lösung neutrales phosphorsaures Calcium gefällt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff (b).

a. $3CaH^4(PO^4)^2 + 8NH^3 = Ca^3(PO^4)^2 + 4(NH^4)^2HPO^4$

$3CaH^4(PO^4)^2$	$8NH^3$	$Ca^3(PO^4)^2$	$4(NH^4)^2HPO^4$
Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat)	Ammoniak	Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)	Einfach saures phosphors. Ammonium (Diammoniumhydrophosphat)

b. $3CaH^4(PO^4)^2 + 8(NH^4)SH =$

$3CaH^4(PO^4)^2$	$8(NH^4)SH$
Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat)	Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)

$Ca^3(PO^4)^2 + 4(NH^4)^2HPO^4 + 8H^2S$

$Ca^3(PO^4)^2$	$4(NH^4)^2HPO^4$	$8H^2S$
Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)	Einfach saures phosphors. Ammonium (Diammoniumhydrophosphat)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Eigenschaften. 1) Das neutrale phosphorsaure Calcium stellt ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver dar. In Wasser ist es fast unlöslich, mehr löst es sich in Wasser, welches Kohlensäure oder Salze enthält. In Säuren löst es sich unter Bildung von zweifach saurem phosphorsaurem Calcium und einem entsprechenden Calciumsalz der Säure.

$Ca^3(PO^4)^2 + 4HCl = CaH^4(PO^4)^2 + 2CaCl^2$

$Ca^3(PO^4)^2$	$4HCl$	$CaH^4(PO^4)^2$	$2CaCl^2$
Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat)	Chlorcalcium (Calciumchlorid)

2) Mit salpetersaurer Silberlösung übergossen färbt es sich gelb, indem neutrales phosphorsaures Silber entsteht; dieses geschieht auch, nachdem das Salz vorher geglüht wurde.

$Ca^3(PO^4)^2 + 6AgNO^3 = 2Ag^3PO^4 + 3Ca(NO^3)^2$

$Ca^3(PO^4)^2$	$6AgNO^3$	$2Ag^3PO^4$	$3Ca(NO^3)^2$
Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)	Salpetersaures Silber (Silbernitrat)	Phosphorsaures Silber (Silberphosphat)	Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)

Einfach saures phosphorsaures Calcium.

(Zweibasisches Calciumphosphat. Calciumhydrophosphat.)

$$Ca^2H^2(PO^4)^2,4H^2O = CaHPO^4,2H^2O =$$

$$O''=P^v \begin{cases} O'' \\ O'' \end{cases} \!\!> Ca'' \quad \begin{matrix} \\ \\ O''-H' \end{matrix} + 2H^2O = PO\begin{cases} O \\ O \\ OH \end{cases}\!\!\begin{matrix} \\ Ca \\ \end{matrix} + 2H^2O$$

Molekulargewicht = 344 oder 172.

Darstellung. 1) Wird die Lösung von Chlorcalcium mit

einer nicht überschüssigen Lösung von einfach saurem phosphorsaurem Natrium versetzt, so scheidet sich neutrales phosphorsaures Calcium ab (a); dieses wird aber durch die frei gewordene Salzsäure in einfach saures phosphorsaures Calcium verwandelt (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von neutralem phosphorsaurem Calcium Nr. 1 b.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 1 c.*

2) Wird eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Chlorcalcium mit überschüssigem einfach saurem phosphorsaurem Natrium versetzt, so scheidet sich einfach saures phosphorsaures Calcium krystallinisch ab.

$$CaCl^2 + Na^2HPO^4,12H^2O =$$

Chlorcalcium (Calciumchlorid) (111); Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat) (358)

$$CaHPO^4,2H^2O + 2NaCl + 10H^2O$$

Einfach saures phosphorsaures Calcium (Calciumhydrophosphat) (172); Chlornatrium (Natriumchlorid); Wasser

---

Deutsche Pharmac. Calcium phosphoricum.

Darstellung. 20 Teile krystallisiertes kohlensaures Calcium werden mit 50 Teilen Salzsäure und 50 Teilen Wasser übergossen und erwärmt. Es löst sich Chlorcalcium und Kohlensäureanhydrid entweicht (a). Die klare abgegossene Flüssigkeit werde mit frisch bereitetem Chlorwasser vermischt und erwärmt, wodurch etwa gelöstes Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt wird (b). Ist aller Chlorgeruch verschwunden, digeriere man 1/2 Stunde mit Calciumhydroxyd; es wird alles Eisen als Eisenhydroxyd gefällt und Chlorcalcium geht in Lösung (c). Zu der mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuerten Lösung setze man eine Lösung von 61 Teilen einfach saurem phosphorsaurem Natrium in 300 Teilen Wasser allmählich unter Umrühren hinzu. Es wird einfach saures phosphorsaures Calcium krystallinisch gefällt (d), das man auf einem angefeuchteten leinenen Tuche sammelt und so lange auswäscht, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe durch salpetersaures Silber nur mehr schwach getrübt wird, also nur mehr Spuren von Chlornatrium vorhanden sind (e). Der ausgepreſste Niederschlag werde bei gelinder Wärme getrocknet.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Chlorcalcium a.*

b. *Formel siehe ebenda b.*

c. *Formel siehe ebenda c.*

d. *Formel siehe bei Darstellung von einfach saurem phosphorsaurem Calcium Nr. 2.*

e. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.*

Prüfung. 1) Leichtes, weiſses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, in kalter Essigsäure schwer löslich, in Salzsäure und Salpetersäure ohne Aufbrausen leicht löslich, indem sich zweifach saures phosphorsaures Calcium bildet (a). Findet Aufbrausen statt, so ist kohlensaures Calcium zugegen (b).

a. $$2CaHPO^4,2H^2O + 2HNO^3 = CaH^4(PO^4)^2 + Ca(NO^3)^2 + 4H^2O$$

Einfach saures phosphors. Calcium (Calciumhydrophosphat); Salpetersäure; Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat); Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat); Wasser

b. *Formel siehe bei Darstellung von Chlorcalcium a.*

2) Die salpetersaure Auflösung mit salpetersaurem Silber vermischt gibt nach vorsichtiger Neutralisation mit verdünntem Ammoniak einen gelben Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Silber.

$CaH^4(PO^4)^2$ + $6AgNO^3$ + $4NH^3$ =
Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Ammoniak

$2Ag^3PO^4$ + $Ca(NO^3)^2$ + $4(NH^4)NO^3$
Neutrales phosphorsaures Silber (Silberphosphat) — Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat) — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

3) Wird die salpetersaure Lösung mit überschüssigem essigsauren Natrium versetzt, so wird die freie Salpetersäure entfernt, indem sich salpetersaures Natrium bildet und Essigsäure frei wird (a). In dieser Lösung erzeugt oxalsaures Ammonium einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Calcium (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Calcaria usta (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 b.*

b. $CaH^4(PO^4)^2$ + $(NH^4)^2C^2O^4$ + H^2O =
Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat) — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat) — Wasser

CaC^2O^4, H^2O + $2(NH^4)H^2PO^4$
Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Zweifach saures phosphors. Ammonium (Ammoniumdihydrophosphat)

4) Mit salpetersaurem Silber befeuchtet wird das einfach saure phosphorsaure Calcium gelb, indem neutrales phosphorsaures Silber entsteht (a). Wird das Präparat aber vorher auf dem Platinbleche geglüht, so verwandelt es sich in pyrophosphorsaures Calcium (b) und wird nun durch salpetersaures Silber nicht mehr gelb, indem weifses, pyrophosphorsaures Silber entsteht (c). Der Glühverlust betrage 25 bis 26 Prozent (d). Beträgt derselbe weniger, so ist neutrales phosphorsaures Calcium beigemengt.

a. $CaHPO^4, 2H^2O$ + $3AgNO^3$ =
Einfach saures phosphors. Calcium (Calciumhydrophosphat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat)

Ag^3PO^4 + $Ca(NO^3)^2$ + HNO^3 + $2H^2O$
Phosphorsaures Silber (Silberphosphat) — Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat) — Salpetersäure — Wasser

b. $2(CaHPO^4, 2H^2O)$ = $Ca^2P^2O^7$ + $5H^2O$
Einfach saures phosphorsaures Calcium (Calciumhydrophosphat) (2 . 172) — Pyrophosphorsaures Calcium (Calciumpyrophosphat) (254) — Wasser (90)

c. $Ca^2P^2O^7$ + $4AgNO^3$ = $Ag^4P^2O^7$ + $2Ca(NO^3)^2$
Pyrophosphorsaures Calcium (Calciumpyrophosphat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Pyrophosphorsaures Silber (Silberpyrophosphat) — Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)

d. $2(CaHPO^4, 2H^2O)$ $5H^2O$
344 : 90 = 100 : x
x = 26 Prozent Gewichtsverlust.

5) Wird das Präparat mit der 20fachen Menge Wasser geschüttelt, die Mischung filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, so darf es durch salpetersaures Baryum nicht verändert werden. Wäre schwefelsaures Calcium zugegen, so entstünde ein weifser Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a). Der Zusatz von Essigsäure verhindert die Bildung von phosphorsaurem Baryum, wenn etwas phosphorsaures Calcium in Lösung gegangen (b.)

a. *Formel siehe bei Prüfung von Calcium carbonic. praecipit. Nr. 3 a.*

b. $CaHPO^4$ + $Ba(NO^3)^2$ = $BaHPO^4$ + $Ca(NO^3)^2$
Einfach saures phosphors. Calcium (Calciumhydrophosphat) — Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat) — Einfach saures phosphors. Baryum (Baryumhydrophosphat) — Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)

6) Die mit Hilfe von Salpetersäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 20), welche zweifach saures phosphorsaures Calcium enthält (a), darf durch salpetersaures Silber nach 2 Minuten nur opalisierend getrübt werden. Bei Gegenwart von Chlorcalcium würde ein weifser Niederschlag von Chlorsilber entstehen (b).

a. *Formel siehe oben Nr. 1 a.*

b. $CaCl^2$	+	$2AgNO^3$	=	$2AgCl$	+	$Ca(NO^3)^2$
Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Calcium (Calciumnitrat)

7) Wird obige salpetersaure Lösung mit überschüssigem Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Calcium, einfach saures phosphorsaures Ammonium ist in Lösung und Schwefelwasserstoff entweicht (a). Ist das Präparat eisenhaltig, so entsteht eine grünliche Färbung oder dunkle Fällung von Schwefeleisen (b).

a. *Formel siehe bei der Darstellung von neutralem phosphorsaurem Calcium Nr. 2 b.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum Nr. 4 Seite 352.*

Oesterr. Pharmac. Calcium phosphoricum.

(Calcaria phosphorica. Phosphas Calcis.)

Darstellung. 50 gr geschmolzenes Chlorcalcium löse man in 300 gr Wasser und setze 5 gr Ammoniak hinzu, um etwa vorhandenes Eisen als Eisenhydroxyd zu fällen (a). Nach 24 Stunden gebe man zur filtrierten Lösung unter Umrühren eine Lösung von 160 gr krystall. phosphorsaurem Natrium in 960 gr Wasser hinzu. Es wird einfach saures phosphorsaures Calcium gefällt (b), das gut ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet wird.

a. Fe^2Cl^6	+	$6NH^3$	+	$6H^2O$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$6NH^4Cl$
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Ammoniak		Wasser		Eisenhydroxyd		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

b. *Formel siehe bei Darstellung von einfach phosphorsaurem Calcium Nr. 2.*

Prüfung. 1) Es sei ein sehr weifses, auch in verdünnten Säuren ohne Aufbrausen lösliches Pulver, indem sich saures phosphorsaures Calcium bildet (a). Findet Aufbrausen statt, so ist kohlensaures Calcium zugegen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Calcium phosphoricum (Deutsche Pharm.) Nr. 1.*
b. *Formel siehe bei Darstellung von Chlorcalcium a.*

2) Wird das Pulver mit Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure mit salpetersaurem Silber keine Trübung erzeugen. Es würde dieses Chlornatrium oder Chlorcalcium anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Calcium phosphoricum (Deutsche Pharm.) Nr. 6 b.

3) Die mittels Salzsäure erhaltene Auflösung des Salzes, wobei sich Chlorcalcium und zweifach saures phosphorsaures Calcium bildet (a), mufs auf Zusatz von Schwefelammonium einen rein weifsen Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Calcium erzeugen (b). Ist der Niederschlag grün oder schwarz, so ist Eisen zugegen, das als Schwefeleisen gefällt wird (c).

a. $2CaHPO^4$	+	$2HCl$	=	$CaH^4(PO^4)^2$	+	$CaCl^2$
Einfach saures phosphors. Calcium (Calciumhydrophosphat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)

b. *Formel siehe bei Darstellung von neutralem phosphorsaurem Calcium Nr. 2 b.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum Nr. 4 Seite 352.*

Zweifach saures phosphorsaures Calcium.

(Einbasisch phosphorsaures Calcium. Calciumdihydrophosphat.)

$$CaH^4(PO^4)^2, 2H^2O = \begin{matrix} O''=P^v\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \\ O'' \end{cases} \\ \quad >Ca'' \\ O''=P^v\begin{cases} O'' \\ O''-H' \\ O''-H' \end{cases} \end{matrix} + 2H^2O =$$

$$\begin{matrix} PO \begin{cases} OH \\ OH \\ O \end{cases} \\ \quad Ca \\ PO \begin{cases} O \\ OH \\ OH \end{cases} \end{matrix} + 2H^2O$$

Molekulargewicht = 270.

Darstellung. 1) Wird neutrales oder einfach saures phosphorsaures Calcium in Phosphorsäure gelöst, so entsteht zweifach saures phosphorsaures Calcium (a), ebenso, wenn diese Salze mit Salzsäure oder Salpetersäure behandelt werden, neben anderen Calciumsalzen (b).

a. $Ca^3(PO^4)^2 + 4H^3PO^4 = 3CaH^4(PO^4)^2$

Neutrales phosphorsaures Calcium (Calciumphosphat)	Phosphorsäure	Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Calcium phosphoricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 1 a und (Oesterr. Pharmac.) Nr. 3 a.*

2) Wird Knochenasche, welche zum gröfsten Teil aus neutralem phosphorsaurem Calcium besteht, mit verdünnter Schwefelsäuse längere Zeit erwärmt, so löst sich zweifach saures phosphorsaures Calcium und schwefelsaures Calcium bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Phosphor a Seite 138.

Eigenschaften. 1) Das zweifach saure phosphorsaure Calcium krystallisiert in farblosen Tafeln und Blättchen, die mit wenig Wasser zusammengebracht sich zersetzen, indem einfach saures phosphorsaures Calcium sich abscheidet und Phosphorsäure in Lösung geht. In viel Wasser lösen sie sich unzersetzt. Wird die Lösung gekocht, so findet dieselbe Zersetzung statt.

$CaH^4(PO^4)^2, 2H^2O = CaHPO^4 + H^3PO^4 + 2H^2O$

Zweifach saures phosphorsaures Calcium (Calciumdihydrophosphat)	Einfach saures phosphors. Calcium (Calciumhydrophosphat)	Phosphorsäure	Wasser

2) Bei 100° verliert das Salz sein Krystallwasser, bei 200° verwandelt es sich in ein Gemenge von pyrophosphorsaurem Calcium und Metaphosphorsäure.

$$2\,CaH^4(PO^4)^2 = Ca^2P^2O^7 + 2\,HPO^3 + 3\,H^2O$$

Zweifach saures phosphors. Calcium (Calciumdihydrophosphat) — Pyrophosphorsaures Calcium (Calciumpyrophosphat) — Metaphosphorsäure — Wasser

3) Aus der Auflösung von zweifach saurem phosphorsaurem Calcium scheiden Kalium- und Natriumoxyd und Ammoniak neutrales phosphorsaures Calcium ab (a); dasselbe geschieht durch Schwefelammonium unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von neutralem phosphorsaurem Calcium Nr. 2 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b.*

Unterchlorigsaures Calcium (Calciumhypochlorit).

$$Ca(ClO)^2 = \begin{matrix} Cl'-O'' \\ Cl'-O'' \end{matrix}\!\!>Ca'' = \left.\begin{matrix} ClO \\ ClO \end{matrix}\right\}Ca$$

Leitet man Chlor über pulveriges Calciumhydroxyd, so erhält man eine Verbindung von Calcium, Chlor, unterchloriger Säure neben Calciumhydroxyd und Wasser. Das Präparat führt den Namen Chlorkalk oder Bleichkalk. Ueber die Konstitution des Chlorkalkes gibt es verschiedene Ansichten:

1) Man betrachtet den Chlorkalk als ein Gemenge von unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium und unzersetztem Calciumhydroxyd.

$$2\,Ca(OH)^2 + 2\,Cl^2 = Ca(ClO)^2 + CaCl^2 + 2\,H^2O$$

Calciumhydroxyd — Chlor — Unterchlorigsaures Calcium (Calciumhypochlorit) — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Wasser

2) Nach einer andern Theorie enthält der Chlorkalk neben Chlorcalcium basisch unterchlorigsaures Calcium, das als Calciumhydroxyd betrachtet werden kann, in welchem der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch 1 Atom Chlor vertreten ist (a). Zieht der Chlorkalk Wasser aus der Luft an und wird feucht oder wird derselbe mit Wasser behandelt, so zerfällt das basisch unterchlorigsaure Calcium in neutrales unterchlorigsaures Calcium und Calciumhydroxyd (b).

a. $$3\,Ca(OH)^2 + 2\,Cl^2 = 2\,Ca\left\{\begin{matrix} OH \\ OCl \end{matrix}\right. + CaCl^2 + 2\,H^2O$$

Calciumhydroxyd — Chlor — Basisch unterchlorigsaures Calcium (Basisches Calciumhypochlorit) — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Wasser

b. $$2\,Ca\left\{\begin{matrix} OH \\ OCl \end{matrix}\right. = Ca(ClO)^2 + Ca(OH)^2$$

Basisch unterchlorigsaures Calcium (Basisches Calciumhypochlorit) — Unterchlorigsaures Calcium (Calciumhypochlorit) — Calciumhydroxyd

3) Nach einer weiteren Theorie ist im Chlorkalk als Hauptbestandteil die Verbindung $CaCl^2O$ vorhanden, indem man annimmt, dafs sich je $^1/_2$ Molekül Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium zu 1 Molekül $CaCl^2O = Ca'' \begin{cases} O''-Cl' \\ Cl' \end{cases}$ verbunden haben.

$CaCl^2$	+	$Ca(ClO)^2$	=	$2CaCl^2O$
Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Unterchlorigsaures Calcium (Calciumhypochlorit)		Chlorkalk

Die Chlorkalkbildung geht dieser Theorie zufolge nach folgender Gleichung vor sich:

$Ca(OH)^2$	+	Cl^2	=	$CaCl^2O$	+	H^2O
Calciumhydroxyd		Chlor		Chlorkalk		Wasser

Eigenschaften. 1) Der Chlorkalk ist ein weifses, trockenes Pulver, das schwach nach unterchloriger Säure riecht. Mit Wasser behandelt löst es sich nur teilweise als Chlorcalcium, und unterchlorigsaures Calcium und Calciumhydroxyd bleibt zurück.

$2(CaCl^2O, H^2O)$	=	$CaCl^2$	+	$Ca(ClO)^2$	+	$2H^2O$
Chlorkalk		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Unterchlorigsaures Calcium (Calciumhypochlorit)		Wasser

2) Erhitzt man Chlorkalk oder kocht man eine konzentrierte wässerige Lösung desselben oder setzt man ihn dem Sonnenlichte aus, so entwickelt sich Sauerstoff unter Bildung von Chlorcalcium.

$2(CaCl^2O, H^2O)$	=	$2CaCl^2$	+	O^2	+	$2H^2O$
Chlorkalk		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Sauerstoff		Wasser

3) Wird eine verdünnte Lösung von Chlorkalk gekocht, so bildet sich chlorsaures Calcium und Chlorcalcium.

$6(CaCl^2O, H^2O)$	=	$5CaCl^2$	+	$Ca(ClO^3)^2$	+	$6H^2O$
Chlorkalk		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Chlorsaures Calcium (Calciumchlorat)		Wasser

4) An feuchter, kohlensäurehaltiger Luft wird aus dem Chlorkalk unterchlorige Säure frei unter Bildung von Chlorcalcium und kohlensaurem Calcium.

		$2(CaCl^2O, H^2O)$	+	CO^2	=	
		Chlorkalk		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		
$2HClO$	+	$CaCl^2$	+	$CaCO^3$	+	H^2O
Unterchlorige Säure		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Wasser

5) Versetzt man Chlorkalk oder eine wässerige Lösung desselben mit einer Säure, so wird Chlor in Freiheit gesetzt und ein entsprechendes Calciumsalz gebildet (a).

Betrachtet man den Chlorkalk als eine Verbindung von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Calcium, so nimmt man an, dafs die zugesetzte Säure unterchlorige Säure und Chlorwasserstoff in Freiheit setzt (b), diese sich aber sogleich umsetzen in Chlor und Wasser (c).

a. $$\underset{\text{Chlorkalk}}{CaCl^2O, H^2O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures Calcium}\\ \text{(Calciumsulfat)}}}{CaSO^4, 2H^2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2}$$

b. $$\underbrace{\underset{\substack{\text{Unterchlorig-}\\ \text{saures Calcium}\\ \text{(Calciumhypochlorit)}}}{Ca(ClO)^2} + \underset{\substack{\text{Chlorcalcium}\\ \text{(Calciumchlorid)}}}{CaCl^2}}_{\text{Chlorkalk}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} =$$

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures Calcium}\\ \text{(Calciumsulfat)}}}{2(CaSO^4, 2H^2O)} + \underset{\text{Unterchlorige Säure}}{2HClO} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffchlorid)}}}{2HCl}$$

c. $$\underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffchlorid)}}}{HCl} + \underset{\substack{\text{Unterchlorige}\\ \text{Säure}}}{HClO} = \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

6) Wird Chlorkalk nur mit einer geringen Menge einer Säure versetzt, so wird unterchlorige Säure frei unter Bildung von Chlorcalcium und einem der Säure entsprechenden Calciumsalz.

$$\underset{\text{Chlorkalk}}{2(CaCl^2O, H^2O)} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} =$$

$$\underset{\substack{\text{Unterchlorige}\\ \text{Säure}}}{2HClO} + \underset{\substack{\text{Chlorcalcium}\\ \text{(Calciumchlorid)}}}{CaCl^2} + \underset{\substack{\text{Salpetersaures}\\ \text{Calcium}\\ \text{(Calciumnitrat)}}}{Ca(NO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Wertbestimmung des Chlorkalks.

Der Chlorkalk enthält stets gröfsere oder geringere Mengen Calciumhydroxyd beigemengt. Die Güte des Chlorkalks wird bemessen aus der Menge Chlor, welche bei Behandlung desselben mit Säuren frei wird. Der Wert des Chlorkalks läfst sich nach verschiedenen Methoden bestimmen (Chlorimetrie).

1) Man reibe 10 gr Chlorkalk mit Wasser an und bringe die Flüssigkeit auf 1 Liter. Andererseits löse man 3,915 gr schwefelsaures Eisenoxydul unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zu 250 ccm Flüssigkeit auf. 50 ccm letzterer Lösung, welche 0,783 gr schwefelsaures Eisenoxydul gelöst enthalten, verdünne man mit Wasser, säure mit Salzsäure an und setze nun die gut umgeschüttelte Chlor-

kalklösung aus einer Bürette so lange zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferridcyankalium keinen blauen Niederschlag mehr erzeugt, sondern nur eine braune Färbung.

Kommt Chlorkalklösung mit Salzsäure zusammen, so wird Chlor frei (a), dieses führt das schwefelsaure Eisenoxydul bei Gegenwart von freier Schwefelsäure in schwefelsaures Eisenoxyd über (b). Ist die Oxydation vollständig beendigt, so wird die Lösung mit Ferridcyankalium nur mehr eine braune Färbung erzeugen, während ein blauer Niederschlag von Ferridcyaneisen entsteht, so lange schwefelsaures Eisenoxydul zugegen (c).

a. $CaCl^2O, H^2O + 2HCl = CaCl^2 + Cl^2 + 2H^2O$

Chlorkalk — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Chlor — Wasser

b. *Formel siehe bei der massanalytischen Bestimmung des Chlors Nr. 2 a Seite 109.*

c. $K^6(Fe^2Cy^{12}) + 3FeSO^4 = Fe^3(Fe^2Cy^{12}) + 3K^2SO^4$

Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid) — Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Ferridcyaneisen (Ferroferricyanid) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

1 Molekül krystallisiertes schwefelsaures Eisenoxydul (=278) wird durch 1 Atom Chlor (= 35,5) in schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt. 0,1 gr Chlor wird daher 0,783 gr schwefelsaures Eisenoxydul zu oxydieren vermögen nach der Gleichung:

$$\underset{Cl}{35{,}5} : \underset{FeSO^4,7H^2O}{278} = \underset{Cl}{0{,}1} : x$$

$$x = 0{,}783 \text{ gr schwefelsaures Eisenoxydul.}$$

Die zur Oxydation verbrauchte Menge Chlorkalklösung enthält somit 0,1 gr wirksames Chlor. Werden z. B. 50 ccm Chlorkalklösung, welche 0,5 gr Chlorkalk enthalten, zur Titrierung verbraucht, so enthalten 0,5 gr Chlorkalk 0,1 gr, somit 100 gr Chlorkalk 20 gr wirksames Chlor.

2) 1 gr Chlorkalk wird mit Wasser angerieben und mit einer Lösung von 2,5 gr schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, worauf man mit Salzsäure ansäuert. Die Salzsäure macht aus dem Chlorkalk das Chlor frei (a). Dieses verwandelt eine bestimmte Menge schwefelsauren Eisenoxyduls in schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid (b). Da ein Ueberschufs des Eisensalzes zugesetzt wurde, so wird ein Teil unzersetzt bleiben. Man findet die Menge des letzteren, wenn man die mit Wasser verdünnte und mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung so lange mit $^1/_{10}$ Normal übermangansaurer Kaliumlösung versetzt, bis die Flüssigkeit rötlich erscheint. Uebermangansaures Kalium und Schwefelsäure setzen sich mit dem schwefelsauren Eisenoxydul um in schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Manganoxydul und saures schwefelsaures Kalium (c).

Durch Subtraktion der unzersetzt gebliebenen Menge schwefelsauren Eisenoxyduls von der zur Chlorkalklösung zugesetzten Menge desselben erfährt man die Menge, welche durch das freigemachte Chlor umgesetzt wurde, und daraus berechnet sich die Menge des wirksamen Chlors im Chlorkalk.

a. *Formel siehe oben Nr. 1 a.*

b. $$6(FeSO^4, 7H^2O) + 3Cl^2 = 2Fe^2(SO^4)^3 + Fe^2Cl^6 + 42H^2O$$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) (6 . 278)	Chlor (6 . 35,5)	Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)	Eisenchlorid (Ferrichlorid)	Wasser

c. *Formel siehe bei der massanalytischen Bestimmung von Chlor Nr. 2 b Seite 169*

1 ccm der $^1/_{10}$ Normal übermangansauren Kaliumlösung vermag 0,0278 gr schwefelsaures Eisenoxydul zu oxydieren. Hat man z. B. zur Rücktitrierung des unoxydiert gebliebenen Eisensalzes 33,6 ccm der $^1/_{10}$ Normal übermangansauren Kaliumlösung verbraucht, so entsprechen diese $33{,}6 \times 0{,}0278 = 0{,}934$ gr schwefelsaures Eisenoxydul. Es wurden daher durch das Chlor in schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid umgewandelt: $2{,}5 - 0{,}934 = 1{,}566$ gr schwefelsaures Eisenoxydul. Da 1 Molekül schwefelsaures Eisenoxydul (= 278) durch 1 Atom Chlor (= 35,5) oxydiert wird, so brauchen 1,566 gr schwefelsaures Eisenoxydul 0,2 gr Chlor nach der Gleichung:

$$278 : 35{,}5 = 1{,}566 : x$$
$$x = 0{,}2 \text{ gr Chlor.}$$

1 gr des untersuchten Chlorkalks enthält somit 0,2 gr Chlor, 100 gr Chlorkalk daher 20 gr Chlor.

3) Man löst 4,95 gr Arsenigsäureanhydrid und 20 bis 25 gr kohlensaures Natrium in Wasser und verdünnt zu 1 Liter; es bildet sich arsenigsaures Natrium und Kohlensäureanhydrid entweicht (a). Diese Lösung wird aus einer Bürette so lange zu einer Chlorkalklösung zugesetzt, wobei sich arsensaures Natrium und Chlorcalcium bildet (b), bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf Jodkaliumstärkekleisterpapier gebracht, dieses nicht mehr bläut, demnach kein unterchlorigsaures Calcium mehr vorhanden ist, welches aus dem Jodkalium das Jod frei macht.

a. $$As^2O^3 + 2Na^2CO^3 + H^2O = 2Na^2HAsO^3 + 2CO^2$$

Arsenigsäureanhydrid (198)	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	Wasser	Arsenigsaures Natrium (Natriumarsenit)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $$2Na^2HAsO^3 + 2CaCl^2O = 2Na^2HAsO^4 + 2CaCl^2$$

Arsenigsaures Natrium (Natriumarsenit)	Chlorkalk (entsprech. 4 Cl = 4 . 35,5)	Arsensaures Natrium (Natriumarsenat)	Chlorcalcium (Calciumchlorid)

Aus 1 Molekül Arsenigsäureanhydrid (= 198) entstehen 2 Moleküle arsenigsaures Natrium; diese bedürfen 2 Moleküle Chlorkalk,

entsprechend 4 Atomen Chlor, zur Oxydation. 1 Atom Chlor vermag daher $\frac{198}{4} = 49{,}5$ gr Arsenigsäureanhydrid zu oxydieren. Die $^1/_{10}$ Normal Arsenigsäurelösung enthält 4,95 gr Arsenigsäureanhydrid zu 1 Liter gelöst. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,00495 gr Arsenigsäureanhydrid und entspricht 0,00355 gr Chlor. Man hat daher nur nötig, die verbrauchten ccm der $^1/_{10}$ Normal Arsenigsäurelösung mit 0,00355 zu multiplizieren, um die in der untersuchten Menge Chlorkalk vorhandene Menge wirksamen Chlors zu finden.

4) Die Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk mittels Jodkaliums und $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaurer Natriumlösung siehe unten bei Prüfung von Calcaria chlorata (Deutsche Pharmac.) Nr. 2.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Calcaria chlorata.

1) Weifses oder weifsliches Pulver von chlorähnlichem Geruche, in Wasser nur teilweise löslich. Mit Essigsäure gibt es unter reichlicher Chlorentwicklung eine Lösung von essigsaurem Calcium (a), die mit Wasser verdünnt mit oxalsaurem Ammonium einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Calcium (b) gibt.

a. $CaCl^2O, H^2O + 2C^2H^4O^2 = Ca(C^2H^3O^2)^2 + Cl^2 + 2H^2O$
Chlorkalk — Essigsäure — Essigsaures Calcium (Calciumacetat) — Chlor — Wasser

b. $Ca(C^2H^3O^2)^2 + (NH^4)^2C^2O^4 + H^2O =$
Essigsaures Calcium (Calciumacetat) — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat) — Wasser

$CaC^2O^4, H^2O + 2(NH^4)C^2H^3O^2$
Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

2) In 100 Teilen Chlorkalk müssen mindestens 20 Teile wirksamen Chlors enthalten sein. Werden 0,5 gr Chlorkalk mit 100 ccm Wasser angerieben, 2 gr Jodkalium, 20 Tropfen Salzsäure und etwas Stärkelösung zugefügt, so müssen 28,5 ccm $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaurer Natriumlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden.

Kommt Salzsäure zur Chlorkalklösung, so wird Chlor frei (a), welches aus Jodkalium eine äquivalente Menge Jod frei macht (b); letzteres wird durch unterschwefligsaures Natrium gebunden unter Bildung von Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium (c).

(Reibt man 3,55 gr Chlorkalk mit Wasser an, verdünnt auf 100 ccm und prüft 10 ccm dieser trüben Lösung auf wirksames Chlor, indem man 1 gr Jodkalium, hierauf 10 Tropfen Salzsäure, etwas Stärkelösung und so viel $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaure Natriumlösung zusetzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden, so drücken die verbrauchten ccm der Natriumlösung die Prozente an wirksamem Chlor aus, welche der Chlorkalk enthält.)

a. *Formel siehe bei Wertbestimmung des Chlorkalks Nr. 1 a.*

b. $2KJ + Cl^2 = 2KCl + J^2$
Jodkalium (Kaliumjodid) — Chlor (2 . 35,5) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Jod (2 . 127)

c. *Formel siehe bei der massanalytischen Bestimmung von Chlor Nr. 3 b Seite 110.*

1 Atom Chlor (= 35,5) macht 1 Atom Jod (= 127) aus seiner Verbindung frei. 1 Atom Jod (= 127) wird durch 1 Molekül unterschwefligsaures Natrium (= 248) gebunden. Die $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaure Natriumlösung enthält

in 1 Liter 24,8 gr unterschwefligsaures Natrium gelöst; 1 ccm dieser Lösung enthält daher 0,0248 gr des Salzes und bindet 0,0127 gr Jod; dieses wird von 0,00355 gr Chlor in Freiheit gesetzt. 28,5 ccm 1/10 Normal unterschwefligsaure Natriumlösung entsprechen daher 28,5 × 0,00355 = 0,1011 gr Chlor. Diese Menge Chlor soll in 0,5 gr Chlorkalk enthalten sein, somit in 100 gr Chlorkalk 200 × 0,1011 = 20,2 gr Chlor.

Oesterr. Pharmac. Calcium hypochlorosum.

(Calcaria chlorata. Calcaria hypochlorosa. Calcaria oxymuriatica. Subchloras calcicus.)

Prüfung. 1) Weifses, nach Chlor riechendes Pulver von bitterlich herbem Geschmack, das Feuchtigkeit anzieht.

2) Es enthalte in 100 Teilen wenigstens 20 Teile wirksames Chlor, daher die blaue Farbe der Indigolösung noch in eine grüne oder gelblichbraune verwandelt werden mufs, wenn 2 oder 3 Tropfen derselben zugesetzt worden einer Mischung aus 1 gr unterchlorigsaurem Calcium, 100 gr Wasser und 0,275 mgr arseniger Säure, in Chlorwasserstoffsäure gelöst.

Kommt Chlorkalk (unterchlorigsaures Calcium) mit Chlorwasserstoffsäure zusammen, so wird Chlor frei unter Bildung von Chlorcalcium (a). Das freie Chlor oxydiert mit Hilfe von Wasser die arsenige Säure zu Arsensäure (b).

a. *Formel siehe bei Wertbestimmung des Chlorkalks Nr. 1 a.*

b. As^2O^3	+	$2Cl^2$	+	$2H^2O$	=	As^2O^5	+	$4HCl$
Arsenigsäure-anhydrid (198)		Chlor (4 . 35,5)		Wasser		Arsensäure-anhydrid		Chlorwasserstoff (Wasserstoff-chlorid)

1 Molekül Arsenigsäureanhydrid (= 198) braucht 4 Atome Chlor (= 142) zur Oxydation. Obige 0,275 mgr Arsenigsäureanhydrid brauchen daher:

$$198 : 142 = 0{,}275 : x$$
$$x = 197{,}2 \text{ mgr Chlor zur Oxydation.}$$

Es mufs aber noch etwas mehr Chlor in 1 gr Chlorkalk enthalten sein, um nach Oxydation der arsenigen Säure den Farbstoff des Indigo zu zerstören.

Verbindungen des Calciums mit Schwefel.

Die wichtigsten Verbindungen sind:

Einfach Schwefelcalcium (Calciumsulfid)	CaS
Calciumhydrosulfid	$Ca(SH)^2$
Fünffach Schwefelcalcium	CaS^5

Einfach Schwefelcalcium (Calciumsulfid).

CaS.

Molekulargewicht = 72.

Darstellung. 1) Wird wasserfreies schwefelsaures Calcium mit Kohle geglüht, so entweicht Kohlenoxyd und Schwefelcalcium ist im Rückstand (a). Auch durch Glühen von schwefelsaurem Calcium im Wasserstoffgasstrome wird Schwefelcalcium gebildet und Wasser entweicht (b).

a. $CaSO^4$	+	C^4	=	$4CO$	+	CaS
Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)		Kohlenstoff		Kohlenoxyd		Schwefelcalcium (Calciumsulfid)

b. $CaSO^4$	+	$4H^2$	=	CaS	+	$4H^2O$
Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)		Wasserstoff		Schwefelcalcium (Calciumsulfid)		Wasser

2) Leitet man über erhitztes kohlensaures Calcium Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlensäureanhydrid, so bildet sich Schwefelcalcium, es entweicht Kohlenoxyd und Schwefel wird frei, der durch das Kohlensäureanhydrid als Dampf fortgetrieben wird.

$2CaCO^3$	+	$4CS^2$	=	$2CaS$	+	$6CO$	+	$3S^2$
Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid)		Schwefelcalcium (Calciumsulfid)		Kohlenoxyd		Schwefel

Eigenschaften. Das Schwefelcalcium bildet eine weiſse, erdige Masse, die in Wasser wenig löslich ist; mit Säuren zusammengebracht entwickelt sich Schwefelwasserstoff und wird ein Calciumsalz der Säure gebildet.

CaS	+	$2HNO^3$	=	$Ca(NO^3)^2$	+	H^2S
Schwefelcalcium (Calciumsulfid)		Salpetersäure		Salpetersaures Calcinum (Calciumitrat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

2) Durch Einwirkung von feuchter, kohlensäurehaltiger Luft auf Schwefelcalcium entsteht einerseits kohlensaures Calcium unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff (a), andererseits kohlensaures Calcium und unterschwefligsaures Calcium (b). Bei längerer Einwirkung von Sauerstoff wird letzteres zu schwefelsaurem Calcium unter Abscheidung von Schwefel (c).

a. CaS	+	CO^2	+	H^2O	=	$CaCO^3$	+	H^2S
Schwefelcalcium (Calciumsulfid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. $2CaS$	+	$2O^2$	+	CO^2	=	$CaCO^3$	+	CaS^2O^3
Schwefelcalcium (Calciumsulfid)		Sauerstoff		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Unterschwefligsaures Calcium (Calciumthiosulfat)

c. $2CaS^2O^3$	+	O^2	=	$2CaSO^4$	+	S^2
Unterschwefligsaures Calcium (Calciumthiosulfat)		Sauerstoff		Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)		Schwefel

3) Wird Schwefelcalcium mit Wasser gekocht, so löst sich Calciumhydrosulfid auf und Calciumhydroxyd scheidet sich aus.

$2CaS$	+	$2H^2O$	=	$Ca(OH)^2$	+	$Ca(SH^2)$
Schwefelcalcium (Calciumsulfid)		Wasser		Calciumhydroxyd		Calciumhydrosulfid

Calciumhydrosulfid.

$$Ca(SH)^2 = Ca''\begin{cases} S''-H' \\ S''-H' \end{cases} = Ca\begin{cases} SH \\ SH \end{cases}$$

Es ist nur in Lösung bekannt.

Darstellung. 1) Kocht man Schwefelcalcium mit Wasser, so löst sich Calciumhydrosulfid und Calciumhydroxyd scheidet sich aus.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Schwefelcalciums Nr. 3.

2) Leitet man Schwefelwasserstoff in Wasser, in welchem sich Calciumhydroxyd suspendiert befindet, so löst sich Calciumhydrosulfid.

$Ca(OH)^2$	+	$2H^2S$	=	$Ca(SH)^2$	+	$2H^2O$
Calciumhydroxyd		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Calciumhydrosulfid		Wasser

Fünffach Schwefelcalcium (Calciumpentasulfid).

CaS^5.

Es ist nur in Lösung bekannt.

Darstellung. Kocht man Calciumhydroxyd mit Wasser und trägt Schwefel ein, so lange er sich löst, so ist Fünffach Schwefelcalcium und unterschwefligsaures Calcium in Lösung.

Formel siehe bei Darstellung von präcipitiertem Schwefel a Seite 76.

Eigenschaften. Die Lösung des Fünffach Schwefelcalcium wird benützt zur Darstellung von Sulfur praecipitatum. Wird dieselbe mit Salzsäure versetzt, so wird Schwefel abgeschieden, Schwefelwasserstoff entweicht und Chlorcalcium ist gelöst.

Formel siehe bei Darstellung von präcipitiertem Schwefel d Seite 77.

Oesterr. Pharmac. Calcium oxysulfuratum.

Darstellung. 30 gr Calciumoxyd werden mit 20 gr Wasser bespritzt und dem gelöschten Kalke 60 gr Schwefelblumen beigemischt.

Zur Darstellung von Solutio Calcii oxysulfurati werden 3 Teile obiger Mischung in 20 Teile siedenden Wassers eingetragen und unter beständigem Umrühren auf 12 Teile eingekocht, worauf man coliert. Die Lösung enthält Fünffach Schwefelcalcium und unterschwefligsaures Calcium (a); letzteres wird beim Kochen teilweise in Schwefel und schwefligsaures Calcium gespalten und dieses wird durch Sauerstoffaufnahme zu schwefelsaurem Calcium (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von präcipitiertem Schwefel a Seite 76.*
b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Einfach Schwefelcalcium Nr. 2 c.*

Erdmetalle.

Aluminium Al, Beryllium Be, Indium I, Gallium G, Yttrium Y, Erbium Er, Lanthan La, Cerium Ce, Didym Di.

Allgemeine Eigenschaften. Die Erdmetalle oxydieren sich an der Luft meist nicht und zersetzen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Die Oxyde der Erdmetalle heifsen Erden; diese werden weder durch Kohle noch durch Wasserstoff in der Glühhitze reduziert. Die Hydroxyde sind in Wasser nicht oder nur sehr wenig löslich und sind gallertartig. Mit Säuren verbinden sie sich zu Salzen; einige gehen auch mit starken Basen salzartige Verbindungen ein, in welchen sie die Rolle der Säure einnehmen.

Aluminium. Al.

Atomgewicht = 27,3; Molekulargewicht = 54,6; vierwertig.

Vorkommen. Das Aluminium findet sich nicht gediegen. Am häufigsten findet es sich mit Kieselsäure verbunden im Glimmer, Feldspath, Thon, mit Sauerstoff verbunden im Corund, Rubin und Saphir, als Hydroxyd im Hydrargillit und Diaspor, mit Schwefelsäure verbunden im Alaunstein, Aluminit, mit Phosphorsäure im Wawellit, mit Fluor im Kryolith.

Darstellung. 1) Leitet man Dämpfe von Chloraluminium über geschmolzenes Natriummetall, so bildet sich Chlornatrium und metallisches Aluminium wird abgeschieden.

$$\underset{\text{Aluminiumchlorid}}{Al^2Cl^6} + \underset{\text{Natrium}}{3\,Na^2} = \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{6\,NaCl} + \underset{\text{Aluminium}}{Al^2}$$

2) Man schmilzt Chloraluminium-Chlornatrium mit metallischem Natrium, Chlornatrium und Flufsspath (letztere als Flufsmittel) zusammen; es scheidet sich metallisches Aluminium unter der Schlacke ab.

$$\underset{\text{Chloraluminium-Chlornatrium (Aluminiumnatriumchlorid)}}{Al^2Cl^6 . 2\,NaCl} + \underset{\text{Natrium}}{3\,Na^2} = \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{8\,NaCl} + \underset{\text{Aluminium}}{Al^2}$$

3) Wird feingepulverter Kryolith (Fluoraluminium-Fluornatrium) mit metallischem Natrium, Chlorkalium und Chlornatrium (letztere als Flufsmittel) zusammengeschmolzen, so scheidet sich Aluminium unter der Schlacke ab.

$$\underset{\text{Fluoraluminium-Natrium (Kryolith)}}{Al^2Fl^6 . 6\,NaFl} + \underset{\text{Natrium}}{3\,Na^2} = \underset{\text{Aluminium}}{Al^2} + \underset{\text{Fluornatrium (Natriumfluorid)}}{12\,NaFl}$$

Eigenschaften. 1) Das Aluminium ist ein silberweifses, dehnbares Metall, das an der Luft keine Veränderung erleidet. In feinverteiltem Zustande verbrennt es beim Erhitzen zu Aluminiumoxyd.

$$\underset{\text{Aluminium}}{2\,Al^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O^2} = \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{2\,Al^2O^3}$$

2) Von verdünnten Säuren wird das Aluminium nur schwierig gelöst. In heifser konzentrierter Schwefelsäure löst es sich als schwefelsaures Aluminium unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid (a), in Salzsäure löst es sich zu Aluminiumchlorid unter Wasserstoffentwicklung (b), ebenso in Kali- oder Natronlauge zu Kalium- oder Natriumaluminat (c).

a. $$\underset{\text{Aluminium}}{Al^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6\,H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Aluminium}\\\text{(Aluminiumsulfat)}}}{Al^2(SO^4)^3} + \underset{\substack{\text{Schwefligsäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Schwefeldioxyd)}}}{3\,SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Aluminium}}{Al^2} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{6\,HCl} = \underset{\text{Aluminiumchlorid}}{Al^2Cl^6} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3\,H^2}$$

c. $$\underset{\text{Aluminium}}{Al^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} = \underset{\text{Kaliumaluminat}}{K^2Al^2O^4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3\,H^2}$$

3) Das Aluminium tritt in all seinen Verbindungen als Doppelatom auf, und dieser Atomcomplex ist sechswertig, indem die beiden Atome durch je eine Wertigkeit unter sich verbunden sind. Man bezeichnet dieses Doppelatom öfters dadurch, dafs man das Symbol durchstreicht = $\not{Al}^{VI}$. Man ist genötigt, ein solches Doppelatom anzunehmen, indem sich das Atomgewicht des Aluminiums aus der spezifischen Wärme zu 27,3, aus der Dampfdichte des Aluminiumchlorids aber zu 54,6 berechnet.

Aluminium und Sauerstoff.

Aluminiumoxyd	Al^2O^3
Aluminiumhydroxyd	$Al^2(OH)^6$

Aluminiumoxyd (Thonerde).

$$Al^2O^3 = \begin{matrix} Al^{IV} \begin{matrix} = O'' \\ > O'' \end{matrix} \\ | \\ Al^{IV} = O'' \end{matrix} = \not{Al}O^3$$

Molekulargewicht = 103.

Vorkommen. Das Aluminiumoxyd kommt in der Natur vor als Corund, Rubin, Saphir, Diamantspath und Smirgel.

Darstellung. 1) Wird Aluminium in fein verteiltem Zustande (Aluminiumfolie) an der Luft erhitzt, so verbrennt es zu Aluminiumoxyd.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Aluminiums Nr. 1.

2) Beim Glühen von Aluminiumhydroxyd entweicht Wasser und Aluminiumoxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{Al^2(OH)^6} = \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{Al^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

3) Wird Ammoniumalaun (schwefelsaures Aluminium-Ammonium) geglüht, so entweicht zuerst das Krystallwasser, dann schwefelsaures Ammonium, zuletzt Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff, und Aluminiumoxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Schwefelsaures Aluminium-Ammonium (Ammoniumalaun)}}{2[(NH^4)^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O]} = \underset{\text{Wasser}}{48H^2O} + \underset{\text{Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)}}{2[(NH^4)^2SO^4]}$$
$$+ \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)}}{6SO^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O^2} + \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{2Al^2O^3}$$

Eigenschaften. Das Aluminiumoxyd ist ein weißes, amorphes Pulver, in Säuren unlöslich. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd löst es sich unter Bildung von Kaliumaluminat (a), ebenso beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium unter Bildung von Kaliumalaun (schwefelsaures Aluminium-Kalium) (b).

$$\text{a. } \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{Al^2O^3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Kaliumaluminat}}{K^2Al^2O^4} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\text{b. } \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{Al^2O^3} + \underset{\text{Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)}}{4KHSO^4} = \underset{\text{Schwefelsaures Aluminium-Kalium (Kaliumalaun)}}{K^2Al^2(SO^4)^4} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat).

$$Al^2(OH)^6 . 2H^2O = \begin{array}{l} Al^{IV} \begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \\ O''-H' \end{cases} \\ \quad | \\ Al^{IV} \begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \\ O''-H' \end{cases} \end{array} + 2H^2O =$$

$$Al(OH)^6, 2H^2O.$$

Molekulargewicht = 192,6.

Vorkommen. Es findet sich krystallisiert in der Natur als Hydrargillit, als Diaspor und als Bauxit.

Darstellung. 1) Man versetzt eine Lösung von schwefelsaurem Aluminium mit Ammoniak; es scheidet sich Aluminiumhydroxyd aus und schwefelsaures Ammonium ist in Lösung.

$$Al^2(SO^4)^3 + 6NH^3 + 8H^2O =$$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Ammoniak — Wasser

$$Al^2(OH)^6, 2H^2O + 3(NH^4)^2SO^4$$

Aluminiumhydroxyd — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

2) Versetzt man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit überschüssiger Kalilauge, so ist Kaliumaluminat in Lösung (a), aus welcher Chlorammonium Aluminiumhydroxyd fällt unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung von Chlorkalium (b).

a. $Al^2(SO^4)^3 + 8KOH = K^2Al^2O^4 + 3K^2SO^4 + 4H^2O$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Kaliumhydroxyd — Kaliumaluminat — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Wasser

b. $K^2Al^2O^4 + 2NH^4Cl + 4H^2O =$

Kaliumaluminat — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Wasser

$$Al^2(OH)^6, 2H^2O + 2KCl + 2NH^3$$

Aluminiumhydroxyd — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Ammoniak

3) Man versetzt eine heiſse Lösung von Alaun (schwefelsaures Aluminium-Kalium) mit einer heiſsen Lösung von kohlensaurem Natrium; es scheidet sich Aluminiumhydroxyd aus, Kohlensäureanhydrid entweicht und schwefelsaures Natrium ist gelöst (a). Der Niederschlag hält, wenn auch noch so lang ausgewaschen, stets Spuren von Alkalisalz zurück. Um ein ganz reines Präparat zu erhalten, muſs der Niederschlag in Salzsäure gelöst werden, wobei sich Chloraluminium bildet (b), und die Lösung durch Ammoniak gefällt werden (c).

a. $Al^2K^2(SO^4)^4, 24H^2O + 3(Na^2CO^3, 10H^2O) = Al^2(OH)^6, 2H^2O$

Schwefelsaures Aluminium-Kalium (Alaun) (948,8) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (3 . 286) — Aluminiumhydroxyd (192,6)

$$+ 3CO^2 + 3Na^2SO^4 + K^2SO^4 + 49H^2O$$

Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Wasser

b. $Al^2(OH)^6, 2H^2O + 6HCl = Al^2Cl^6 + 8H^2O$

Aluminiumhydroxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Aluminiumchlorid — Wasser

c. $Al^2Cl^6 + 6NH^3 + 8H^2O = Al^2(OH)^6, 2H^2O + 6NH^4Cl$

Aluminiumchlorid — Ammoniak — Wasser — Aluminiumhydroxyd — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

4) Als Nebenprodukt erhält man Aluminiumhydroxyd bei der Darstellung von kohlensaurem Natrium aus Kryolith (Fluoraluminium-Natrium). Wird letzterer fein gepulvert mit kohlensaurem Calcium geglüht, so bildet sich Fluorcalcium und Natriumaluminat (a). Letzteres löst sich beim Behandeln des Glührückstandes mit Wasser. Leitet man in die Lösung Kohlensäureanhydrid, so bildet sich kohlensaures Natrium, und Aluminiumhydroxyd scheidet sich aus (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von kohlensaurem Natrium Nr. 3 a Seite 310.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 b.*

5) Wird die Lösung von Natriumaluminat (siehe Nr. 4) mit Kalkbrei (Calciumhydroxyd) versetzt, so scheidet sich Calciumaluminat aus und Natriumhydroxyd geht in Lösung (a). Ersteres wird abfiltriert, ausgewaschen und in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wird in Salzsäure gelöst; es bildet sich Chloraluminium und Chlorcalcium (b). Setzt man den anderen Teil, mit Wasser zu einem Brei angerieben, hinzu, so scheidet sich Aluminiumhydroxyd aus und Chlorcalcium ist gelöst (c).

a. $$\underset{\text{Natriumaluminat}}{Al^2(ONa)^6} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{3Ca(OH)^2} = \underset{\text{Calciumaluminat}}{Al^2(O^2Ca)^3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{6NaOH}$$

b. $$\underset{\text{Calciumaluminat}}{Al^2(O^2Ca)^3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{12HCl} = \underset{\text{Aluminiumchlorid}}{Al^2Cl^6} + \underset{\text{Chlorcalcium (Calciumchlorid)}}{3CaCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O}$$

c. $$\underset{\text{Calciumaluminat}}{Al^2(O^2Ca)^3} + \underset{\text{Aluminiumchlorid}}{Al^2Cl^6} + \underset{\text{Wasser}}{10H^2O} = \underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{2Al^2(OH)^6, 2H^2O} + \underset{\text{Chlorcalcium (Calciumchlorid)}}{3CaCl^2}$$

Eigenschaften. 1) Das Aluminiumhydroxyd stellt in feuchtem Zustande eine weifse, gallertartige Masse dar, welche an der Luft getrocknet 2 Moleküle Wasser enthält. Bei 100° verliert es die 2 Moleküle Wasser; bis 300° erhitzt gehen nochmals 2 Moleküle Wasser fort (a) und beim Glühen geht alles Wasser fort und Aluminiumoxyd ist im Rückstand (b).

a. $$\underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{Al^2(OH)^6} = \underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{Al^2O^2(OH)^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

b. *Formel siehe bei Darstellung von Aluminiumoxyd Nr. 1.*

2) In verdünnten Säuren ist das Aluminiumhydroxyd löslich zu Aluminiumsalzen (a). Es ist aber auch löslich in Kalium- und Natriumhydroxyd, damit Aluminate bildend. Sie entstehen beim Auflösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in Kali- oder Natronlauge, ferner beim Zusammenschmelzen von Aluminiumhydroxyd mit Aetzalkalien oder kohlensauren Alkalien (b). Die Aluminate der alkalischen Erdmetalle, die in Wasser unlöslich sind, werden aus der

Lösung von Kalium- oder Natriumaluminat durch ein entsprechendes Erdmetallsalz gefällt (c). Es gibt zweierlei Aluminate von der allgemeinen Formel $Al^2(OM)^6$ und $Al^2O^2(OM)^2$ (b und d).

a. $Al^2(OH)^6$ (Aluminiumhydroxyd) + $3H^2SO^4$ (Schwefelsäure) = $Al^2(SO^4)^3$ (Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat)) + $6H^2O$ (Wasser)

b. $Al^2(OH)^6$ (Aluminiumhydroxyd) + $6Na(OH)$ (Natriumhydroxyd) = $Al^2(ONa)^6$ (Natriumaluminat) + $6H^2O$ (Wasser)

c. $Al^2(ONa)^6$ (Natriumaluminat) + $3CaCl^2$ (Chlorcalcium (Calciumchlorid)) = $Al^2(O^2Ca)^3$ (Calciumaluminat) + $6NaCl$ (Chlornatrium (Natriumchlorid))

d. $Al^2(OH)^6$ (Aluminiumhydroxyd) + $2KOH$ (Kaliumhydroxyd) = $Al^2O^2(OK)^2$ (Kaliumaluminat) + $4H^2O$ (Wasser)

3) Das Aluminiumhydroxyd besitzt die Eigenschaft, Farbstoffe aus Lösungen niederzuschlagen, indem es damit unlösliche Verbindungen (Farbenlacke) bildet. Es gründet sich hierauf seine Anwendung in der Färberei.

Oesterr. Pharmac. Alumina hydratica.
(Hydroxydum Aluminii. Oxydum Aluminii hydratum.)

Darstellung. 550 gr Alaun werden in 5000 gr heifsen destillierten Wassers gelöst, die noch heifse Lösung werde filtriert und dann eine Lösung zugefügt von 500 gr krystall. kohlensaurem Natrium in 2000 gr heifsen destill. Wassers. Es scheidet sich Aluminiumhydroxyd aus (a), das aber stets basisches Salz beigemengt enthält. Um es von diesem zu befreien, werde nach 24stündiger Digestion der Mischung der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen und dann mit hinreichender Menge (ungefähr 1060 gr) verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, wobei sich Chloraluminium löst (b). Die Lösung wird mit der nötigen Menge (ungefähr 600 gr) Ammoniak gefällt. Das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd (c) wird aufs beste ausgewaschen, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und an der Luft getrocknet.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Aluminiumhydroxyd Nr. 3 a.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 b.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 3 c.*

Prüfung. 1) Es sei ein weifses, leichtes, an der Zunge haftendes Pulver, das mit Wasser einen dünnen Brei von neutraler Reaktion gibt. Alkalische Reaktion würde kohlensaures Natrium anzeigen.

2) In verdünnten Säuren sei es vollständig löslich (a), ebenso in einer Aetznatronlösung, damit Natriumaluminat bildend (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds Nr. 2 a.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b.*

Aluminiumsalze.

Erkennung. 1) Aus den Lösungen von Aluminiumsalzen fällen Kalium- und Natriumhydroxyd Aluminiumhydroxyd (a); dieses

ist im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, indem Kalium- oder Natriumaluminat entsteht (b); werden letztere Lösungen mit Chlorammonium versetzt, so scheidet sich Aluminiumhydroxyd unter Ammoniakentwicklung aus (c).

a. $Al^2(SO^4)^3$ (Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat)) + $6NaOH$ (Natriumhydroxyd) + $2H^2O$ (Wasser) = $Al^2(OH)^6, 2H^2O$ (Aluminiumhydroxyd) + $3Na^2SO^4$ (Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat))

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds Nr. 2 b und d.*

c. *Formel siehe bei der Darstellung von Aluminiumhydroxyd Nr. 2 b.*

2) Ammoniak (a) und kohlensaures Ammonium (b) fällen aus Aluminiumsalzlösungen Aluminiumhydroxyd; ebenso Schwefelammonium unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff (c).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Aluminiumhydroxyd Nr. 1.*

b. $Al^2(SO^4)^3 + 2\left[(NH^4)HCO^3 + CO\begin{cases}ONH^4\\NH^2\end{cases}\right] + 4H^2O =$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat); Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat); Wasser

$Al^2(OH)^6 + 3(NH^4)^2SO^4 + 4CO^2$

Aluminiumhydroxyd; Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat); Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

c. Al^2Cl^6 (Aluminiumchlorid) + $6(NH^4)SH$ (Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)) + $6H^2O$ (Wasser) = $Al^2(OH)^6$ (Aluminiumhydroxyd) + $6NH^4Cl$ (Chlorammonium (Ammoniumchlorid)) + $6H^2S$ (Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid))

3) Einfach saures phosphorsaures Natrium fällt aus Aluminiumsalzen neutrales phosphorsaures Aluminium (a). Dieses löst sich in Kalium- und Natriumhydroxydlösung unter Bildung eines Aluminates (b).

a. $Al^2(SO^4)^3$ (Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat)) + $2Na^2HPO^4$ (Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)) = $Al^2(PO^4)^2$ (Neutrales phosphorsaures Aluminium (Aluminiumphosphat)) + $2Na^2SO^4$ (Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)) + H^2SO^4 (Schwefelsäure)

b. $Al^2(PO^4)^2 + 10NaOH = Al^2(ONa)^6 + 2Na^2HPO^4 + 4H^2O$

Neutrales phosphorsaures Aluminium (Aluminiumphosphat); Natriumhydroxyd; Natriumaluminat; Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatriumhydrophosphat); Wasser

4) Werden Aluminiumverbindungen mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und in der äufseren Lötrohrflamme geglüht, so entsteht eine himmelblaue, unschmelzbare Masse von Kobaltaluminat (Thenards Blau).

$$\underset{\text{Aluminiumchlorid}}{Al^2Cl^6} + \underset{\substack{\text{Salpetersaures}\\\text{Kobaltoxydul}\\\text{(Kobaltonitrat)}}}{Co(NO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} =$$

$$\underset{\text{Kobaltaluminat}}{CoAl^2O^4} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{6HCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3}$$

Wichtige Aluminiumsalze.

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat).

$$Al^2(SO^4)^3, 18H^2O = \begin{matrix} S''\begin{smallmatrix}<O''-O''\\ <O''-O''\end{smallmatrix} \!\!>Al^{IV} \\ S''\begin{smallmatrix}<O''-O''\\ <O''-O''\end{smallmatrix} \;| \\ S''\begin{smallmatrix}<O''-O''\\ <O''-O''\end{smallmatrix} \!\!>Al^{IV}\end{matrix} + 18H^2O =$$

$$\begin{matrix} SO^2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \\ SO^2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \\ SO^2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \end{matrix} Al^{VI} + 18H^2O.$$

Molekulargewicht = 666,80.

Darstellung. 1) Wird frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so bildet sich schwefelsaures Aluminium, das beim Eindampfen der Lösung krystallisiert.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds Nr. 2 a.

2) Im grofsen wird es dargestellt durch Erhitzen von möglichst kalk- und eisenfreiem Thon (kieselsaures Aluminium) mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Masse wird mit Wasser behandelt, wobei Kieselsäureanhydrid zurückbleibt und schwefelsaures Aluminium in Lösung geht; die Lösung, zur Syrupkonsistenz eingedampft, erstarrt beim Erkalten.

$$\underset{\substack{\text{Kieselsaures}\\\text{Aluminium}\\\text{(Aluminiumsilicat)}}}{Al^2Si^2O^7} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Aluminium}\\\text{(Aluminiumsulfat)}}}{Al^2(SO^4)^3} + \underset{\substack{\text{Kieselsäure-}\\\text{anhydrid}}}{2SiO^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Das schwefelsaure Aluminium stellt weifse, krystallinische Blättchen dar, die in Wasser leicht, in Weingeist un-

löslich sind. Beim Erhitzen bläht es sich auf, indem das Krystallwasser entweicht, und es bleibt wasserfreies Salz zurück; bis zur Rotglut erhitzt entweicht Schwefelsäureanhydrid und Aluminiumoxyd ist im Rückstand.

$$Al^2(SO^4)^3, 18H^2O = Al^2O^3 + 3SO^3 + 18H^2O$$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Aluminiumoxyd — Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd) — Wasser

2) Löst man frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd in einer Lösung von schwefelsaurem Aluminium, so scheidet sich nach längerem Stehen basisch schwefelsaures Aluminium aus (a). Versetzt man die Lösung des schwefelsauren Aluminiums mit einer zur Fällung unzureichenden Menge Ammoniak, so scheidet sich ein noch basischeres Salz aus (b).

a. $$Al^2(SO^4)^3 + Al^2(OH)^6 = Al^2(SO^4)^3 . Al^2O^3 + 3H^2O$$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Aluminiumhydroxyd — Basisch schwefelsaures Aluminium (Basisches Aluminiumsulfat) — Wasser

b. $$Al^2(SO^4)^3 + 4NH^3 + 11H^2O =$$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Ammoniak — Wasser

$$Al^2(SO^4)O^2 . 9H^2O + 2(NH^4)^2SO^4$$

Basisch schwefelsaures Aluminium (Basisches Aluminiumsulfat) — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Aluminium sulfuricum.**

1) Weifse, krystallinische Stücke, welche sich in 1,2 Teilen kaltem, weit leichter in heifsem Wasser lösen, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässerige Lösung reagiert und schmeckt sauer und zusammenziehend und gibt mit salpetersaurem Baryum einen weifsen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a), mit Natronlauge einen farblosen, gelatinösen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd (b), der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels als Natriumaluminat löst (c).

a. $$Al^2(SO^4)^3 + 3Ba(NO^3)^2 = 3BaSO^4 + Al^2(NO^3)^6$$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat) — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Salpetersaures Aluminium (Aluminiumnitrat)

b. *Formel siehe bei Erkennung der Aluminiumsalze Nr. 1 a.*
c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds Nr. 2 b.*

2) 1 gr des Präparates mufs mit 10 ccm Wasser eine farblose Lösung geben und nach Zusatz von 1,2 gr Chlorbaryum und einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung 8,3 bis 8,7 ccm Normalkalilösung bis zur dauernden Rötung verbrauchen.

Wird die Lösung mit Chlorbaryum versetzt, so scheidet sich schwefelsaures Baryum aus und Chloraluminium ist in Lösung (a). Wird nun Normalkalilösung zugesetzt, so scheidet sich Aluminiumhydroxyd aus und Chlorkalium geht in Lösung (b). Ist alles Chloraluminium zersetzt, so wird ein weiterer Zusatz von Normalkalilösung eine rote Färbung der Flüssigkeit erzeugen. Werden mehr als 8,7 ccm der Normalkalilösung bis zu diesem Punkte gebraucht, so ist freie Schwefelsäure zugegen.

a. $Al^2(SO^4)^3, 18H^2O + 3(BaCl^2, 2H^2O) = Al^2Cl^6 + 3BaSO^4 + 24H^2O$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) (666,8) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) (3 . 246) — Chloraluminium (Aluminiumchlorid) — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Wasser

b. $Al^2Cl^6 + 6KOH = Al^2(OH)^6 + 6KCl$

Chloraluminium (Aluminiumchlorid) — Kaliumhydroxyd (6 . 56) — Aluminiumhydroxyd — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

1 Molekül schwefelsaures Aluminium (= 666,8) bedarf 3 Moleküle Chlorbaryum (3 . 246 = 738) zur Zersetzung; demnach bedarf 1 gr schwefelsaures Aluminium:

$$666{,}8 : 738 = 1 : x; \quad x = 1{,}1 \text{ gr Chlorbaryum.}$$

1 Molekül schwefelsaures Aluminium (= 666,8) entspricht 1 Molekül Chloraluminium, und letzteres bedarf 6 Moleküle Kaliumhydroxyd (= 6 . 56) zur Fällung. 1 Molekül Kaliumhydroxyd (= 56) entspricht daher $^1/_6$ Molekül schwefelsaures Aluminium $\left(\frac{666{,}8}{6} = 111{,}13\right)$. 1 ccm der Normalkalilösung enthält 0,056 gr Kaliumhydroxyd gelöst und entspricht 0,11113 gr krystallis. schwefelsaurem Aluminium. 8,3 bis 8,4 ccm Normalkalilösung entsprechen daher

$$\left.\begin{array}{l} 8{,}3 \times 0{,}11113 = 0{,}9223 \text{ gr} \\ 8{,}7 \times 0{,}11113 = 0{,}9668 \text{ gr} \end{array}\right\} 92{,}23 \text{ bis } 96{,}68 \text{ Proz.}$$

krystallis. schwefelsaurem Aluminium.

3) 1 gr des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst, darf durch 1 Tropfen Tanninlösung entweder nicht oder nur bläulich gefärbt werden. Eine dunkle Färbung würde einen zu grofsen Eisengehalt anzeigen.

Das schwefelsaure Aluminium verbindet sich mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle und mit dem schwefelsauren Ammonium zu Doppelsalzen, den sogenannten Alaunen. Solche Verbindungen sind:

$$Al^2(SO^4)^3, K^2SO^4, 24H^2O = K^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O$$

Schwefelsaures Kalium-Aluminium (Kaliumalaun, Aluminium-Kaliumsulfat)

$$Al^2(SO^4)^3, Na^2SO^4, 24H^2O = Na^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O$$

Schwefelsaures Natrium-Aluminium (Natriumalaun, Aluminium-Natriumsulfat)

$$Al^2(SO^4)^3, (NH^4)^2SO^4, 24H^2O = (NH^4)^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O$$

Schwefelsaures Ammonium-Aluminium (Ammoniumalaun, Aluminium-Ammoniumsulfat)

etc. Das Aluminium kann in diesen Doppelsalzen durch die demselben isomorphen Metalle: Eisen, Mangan und Chrom vertreten werden, und man erhält dann den Eisen-, Mangan- und Chromalaun.

$$Fe^2(SO^4)^3, K^2SO^4, 24H^2O = K^2Fe^2(SO^4)^4, 24H^2O$$

Kaliumeisenalaun

$$Cr^2(SO^4)^3, K^2SO^4, 24H^2O = K^2Cr^2(SO^4)^4, 24H^2O$$

Kaliumchromalaun

$$Mn^2(SO^4)^3, K^2SO^4, 24H^2O = K^2Mn^2(SO^4)^4, 24H^2O$$

Kaliummanganalaun

Auch in diesen Verbindungen kann das Kalium durch Natrium, Rubidium, Caesium und Ammonium vertreten werden.

Schwefelsaures Kalium-Ammonium.

(Aluminium-Kaliumsulfat. Kaliumalaun.)

$$Al^2(SO^4)^3, K^2SO^4, 24H^2O \quad = \quad \begin{array}{l} S''\!<\!\begin{array}{l} O''-O''-K' \\ O''-O'' \end{array} \\ S''\!<\!\begin{array}{l} O''-O''\!>\!Al^{IV} \\ O''-O'' \end{array} \\ S''\!<\!\begin{array}{l} O''-O'' \\ O''-O''\!>\!Al^{IV} \end{array} \\ S''\!<\!\begin{array}{l} O''-O'' \\ O''-O''-K' \end{array} \end{array} \quad + 24H^2O \quad =$$

$$\begin{array}{l} SO^2 \left\{ \begin{array}{l} OK \\ O \end{array} \right. \\ SO^2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right. \\ SO^2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right. \\ SO^2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ OK \end{array} \right. \end{array} Al^{VI} + 24H^2O$$

Molekulargewicht = 948,8.

Vorkommen. Alaun findet sich in der Natur in der Nähe von Neapel und in Sizilien.

Darstellung. 1) Der natürlich vorkommende Alaun wird in Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation verdampft.

2) Man vermischt konzentrierte heifse Lösungen von schwefelsaurem Aluminium und schwefelsaurem Kalium. Beim Erkalten krystallisiert das Doppelsalz.

$$Al^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24H^2O = K^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O$$

$Al^2(SO^4)^3$	K^2SO^4	$24H^2O$	$K^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O$
Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat)	Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)	Wasser	Schwefelsaures Kalium-Aluminium (Kalium-Alaun)

3) Man erhitzt möglichst kalk- und eisenfreien Thon (kieselsaures Aluminium) mit konzentrierter Schwefelsäure und behandelt den Rückstand mit Wasser. Es löst sich schwefelsaures Aluminium und Kieselsäureanhydrid bleibt zurück (a). Wird die Lauge konzentriert und mit einer heifsen konzentrierten Lösung von schwefelsaurem Kalium versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz aus (b), das durch Umkrystallisieren gereinigt wird.

a. *Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Aluminium Nr. 2.*

b. *Formel siehe oben Nr. 2.*

4) Aus dem Alaunstein und Alaunfels, der sich bei Civita Vecchia, in Ungarn, in Toskana und im griechischen Archipel findet, und der hauptsächlich aus basisch schwefelsaurem Aluminium besteht, wird Alaun gewonnen, indem man denselben auf 400 bis 500° erhitzt, wobei Wasser entweicht. Wird der Rückstand mit Wasser behandelt, so bleibt Aluminiumoxyd zurück, Kaliumalaun löst sich auf und wird durch Abdampfen der Lösung zur Krystallisation gebracht (römischer Alaun).

$$\underbrace{[K^2Al^2(SO^4)^4 + 2Al^2(OH)^6]}_{\text{Alaunstein}} = \underbrace{K^2Al^2(SO^4)^4}_{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Kalium-Aluminium}\\\text{(Kaliumalaun)}}} + \underbrace{2Al^2O^3}_{\text{Aluminiumoxyd}} + \underbrace{6H^2O}_{\text{Wasser}}$$

5) Die gröfste Menge Alaun wird aus dem Alaunschiefer und aus der Alaunerde gewonnen, welch' beide aus kohlehaltigem Thon (kieselsaures Aluminium) und Schwefelkies (Zweifach Schwefeleisen) bestehen.

Zu diesem Zwecke läfst man die Alaunerde längere Zeit in lockeren Haufen an der Luft liegen. Durch den Sauerstoff der Luft wird der Schwefelkies in schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure (a) und durch weitere Einwirkung des Sauerstoffs das schwefelsaure Eisenoxydul in basisch schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure übergeführt (b). Die freie Schwefelsäure setzt sich mit dem kieselsauren Aluminium um in schwefelsaures Aluminium und Kieselsäureanhydrid (c).

Der Alaunschiefer wird meist erst geröstet und dann längere Zeit mit Wasser befeuchtet der Luft ausgesetzt. Beim Rösten wird der Schwefelkies in schwefelsaures Eisenoxydul, Einfach Schwefeleisen und Schwefel zerlegt, und letzterer verbrennt zu Schwefligsäureanhydrid (d). Das Einfach Schwefeleisen wird weiter in Eisenoxyduloxyd und Schwefligsäureanhydrid übergeführt (e). Das gebildete Schwefligsäureanhydrid verwandelt in Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft das kieselsaure Aluminium in schwefelsaures Aluminium (f). Das schwefelsaure Eisenoxydul wird beim Liegen an der Luft teilweise zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und freier Schwefelsäure (g) und letztere wirkt ebenfalls zersetzend auf das kieselsaure Aluminium.

Die gerösteten Erze werden mit Wasser ausgelaugt, wobei sich schwefelsaures Aluminium und schwefelsaures Eisenoxydul auflöst, und die Lauge wird konzentriert. Nach Auskrystallisieren des Eisensalzes wird eine konzentrierte Lösung von schwefelsaurem Kalium (h) oder Chlorkalium zugesetzt und unter Umrühren erkalten gelassen. Es scheidet sich der Alaun als Krystallmehl aus.

Bei Anwendung von Chlorkalium bildet sich auch Chloraluminium, das in der Mutterlauge bleibt (i). Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird der Alaun gereinigt.

a. $2FeS^2 + 7O^2 + 2H^2O = 2FeSO^4 + 2H^2SO^4$

Schwefelkies (Eisensulfid) — Sauerstoff — Wasser — Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Schwefelsäure

b. $4FeSO^4 + O^2 + 4H^2O =$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Sauerstoff — Wasser

$[Fe^2(SO^4)^3 + Fe^2(OH)^6] + H^2SO^4$

Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat) — Schwefelsäure

c. *Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Aluminium Nr. 2.*

d. $3FeS^2 + 5O^2 = FeSO^4 + 2FeS + 3SO^2$

Schwefelkies (Eisensulfid) — Sauerstoff — Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Einfach Schwefeleisen (Eisensulfür) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

e. $3FeS + 5O^2 = Fe^3O^4 + 3SO^2$

Einfach Schwefeleisen (Eisensulfür) — Sauerstoff — Eisenoxyduloxyd — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

f. $2Al^2Si^2O^7 + 6SO^2 + 3O^2 = 2Al^2(SO^4)^3 + 4SiO^2$

Kieselsaures Aluminium (Aluminiumsilicat) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Sauerstoff — Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Kieselsäureanhydrid

g. *Formel siehe oben b.*

h. *Formel siehe bei Darstellung von Kaliumalaun Nr. 2.*

i. $4Al^2(SO^4)^3 + 6KCl + 72H^2O =$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser

$3K^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O + Al^2Cl^6$

Schwefelsaures Kalium-Aluminium (Kaliumalaun) — Chloraluminium (Aluminiumchlorid)

Eigenschaften. 1) Der Kaliumalaun krystallisiert in wasserhellen, farblosen Oktaedern. Beim Erhitzen verliert er sein Krystallwasser, indem er sich stark aufbläht, und es bleibt wasserfreier Alaun, sogen. gebrannter Alaun, zurück. Bei starkem Glühen entweicht Schwefelsäureanhydrid, das teilweise in Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff zerfällt, und Aluminiumoxyd und schwefelsaures Kalium bleibt zurück.

$K^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O = 24H^2O + 3SO^3 + K^2SO^4 + Al^2O^3$

Schwefelsaures Kalium-Aluminium (Kaliumalaun) — Wasser — Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Aluminiumoxyd

2) Wird eine bei 40° gesättigte wässerige Alaunlösung mit etwas Alkali versetzt, so krystallisiert beim Erkalten Kaliumalaun in Würfeln (cubischer Alaun). Versetzt man eine konzentrierte wässerige Lösung mit so viel kohlensaurem Kalium, dafs der entstehende Niederschlag beim Umschütteln wieder verschwindet, so enthält die Lösung basisch schwefelsaures Aluminium und schwefelsaures Kalium (a). Wird diese Lösung erhitzt, so scheidet sich ein noch basischerer Alaun aus und gewöhnlicher Alaun ist in Lösung (b).

a. $2[K^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O]$ (Schwefelsaures Kalium-Aluminium (Kaliumalaun)) $+$ $3K^2CO^3$ (Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)) $=$

$[Al^2(SO^4)^3 + Al^2(OH)^6]$ (Basisch schwefelsaures Aluminium (Basisches Aluminiumsulfat)) $+$ $5K^2SO^4$ (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)) $+$ $3CO^2$ (Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)) $+$ $45H^2O$ (Wasser)

b. $2[Al^2(SO^4)^3 . Al^2(OH)^6]$ (Basisch schwefelsaures Aluminium (Basisches Aluminiumsulfat)) $+$ $2K^2SO^4$ (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)) $=$

$K^2Al^2(SO^4)^4 . 2Al^2(OH)^6$ (Unlöslicher basischer Alaun) $+$ $K^2Al^2(SO^4)^4$ (Gewöhnlicher Kaliumalaun)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Alumen.**

1) Farblose, durchscheinende, harte, regulär-oktaedrische Krystalle oder krystallinische Bruchstücke, oberflächlich bestäubt, in 10,5 Teilen Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Die wässerige Lösung von saurer Reaktion und süfslichem, stark zusammenziehendem Geschmacke gibt mit Natronlauge einen weifsen, gelatinösen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd (a). Dieser löst sich im Ueberschusse des Fällungsmittels auf, indem Natriumaluminat entsteht (b). Aus letzterer Lösung scheidet Chlorammonium Aluminiumhydroxyd wieder aus unter Entwicklung von Ammoniak (c).

a. $K^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O$ (Schwefelsaures Kalium-Aluminium (Kaliumalaun)) $+$ $6NaOH$ (Natriumhydroxyd) $=$

$Al^2(OH)^6$ (Aluminiumhydroxyd) $+$ K^2SO^4 (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)) $+$ $3Na^2SO^4$ (Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)) $+$ $24H^2O$ (Wasser)

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds Nr. 2 b.*

c. $Al^2(ONa)^6$ (Natriumaluminat) $+$ $6NH^4Cl$ (Chlorammonium (Ammoniumchlorid)) $=$ $Al^2(OH)^6$ (Aluminiumhydroxyd) $+$ $6NaCl$ (Chlornatrium (Natriumchlorid)) $+$ $6NH^3$ (Ammoniak)

2) Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden und durch Ferrocyankaliumlösung erst nach 10 Minuten eine bläuliche Färbung annehmen. Im ersteren Falle würde eine dunkle Färbung Kupfer oder Blei anzeigen (a), im letzteren Falle eine sogleich eintretende blaue Färbung einen zu grofsen Eisengehalt (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum Nr. 5 Seite 93.*

b. $2Fe^2(SO^4)^3 + 3K^4(FeCy^6) = Fe^4(FeCy^6)^3 + 6K^2SO^4$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) — Ferriferrocyanür (Berlinerblau) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

3) Der bei gewöhnlicher Temperatur durch Natronlauge entstandene Niederschlag von Aluminiumhydroxyd löse sich im Ueberschusse derselben vollständig auf (a). Ein unlöslicher Rückstand würde Magnesiumverbindungen anzeigen; aus diesen fällt nämlich Natronlauge Magnesiumhydroxyd, das sich aber in Natronlauge nicht löst (b). Auch darf kein Geruch nach Ammoniak entstehen, herrührend von Ammoniumalaun (c).

a. *Formel siehe oben Nr. 1 a und b.*

b. $MgSO^4 + 2NaOH = Mg(OH)^2 + Na^2SO^4$

Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Natriumhydroxyd — Magnesiumhydroxyd — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

c. $(NH^4)^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O + 14NaOH =$

Schwefelsaures Ammonium-Aluminium (Ammoniumalaun) — Natriumhydroxyd

$Al^2(ONa)^6 + 4Na^2SO^4 + 2NH^3 + 32H^2O$

Natriumaluminat — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Ammoniak — Wasser

4) Die alkalische Lösung (Nr. 3) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt. Bei Gegenwart von Zink würde dieses als Zinkoxydnatrium gelöst (a) und durch Schwefelwasserstoff als weifses Schwefelzink gefällt (b).

a. $ZnSO^4 + 4NaOH = Zn(ONa)^2 + Na^2SO^4 + 2H^2O$

Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Natriumhydroxyd — Zinkoxydnatrium — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Wasser

b. $Zn(ONa)^2 + H^2S = ZnS + 2NaOH$

Zinkoxydnatrium — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelzink (Zinksulfid) — Natriumhydroxyd

Alumen ustum.

Darstellung. 100 Teile gepulverten Alauns werden in dünnen Schichten so lange bei 50° getrocknet, bis sie etwa 30 Teile an Gewicht abgenommen, dann in einer Porzellanschale im Sandbade unter beständigem Umrühren so lange bei einer 160° nicht übersteigenden Temperatur erhitzt, bis der Rückstand nur 55 Teile an Gewicht beträgt.

Prüfung. 1) Es sei ein weifses Pulver, das beim gelinden Glühen nicht mehr als 10 Prozent am Gewicht verlieren darf. Der frisch gebrannte Alaun ist wasserfrei; denn 1 Molekül $K^2Al^2(SO^4)^4, 24H^2O$ (= 948,8) enthält 24 Moleküle Wasser (= 432); demnach enthalten 100 Teile Alaun:

$$948{,}8 : 432 = 100 : x; \quad x = 45{,}5 \text{ Teile Wasser.}$$

2) Er mufs sich in 25 Teilen Wasser, wenn auch langsam, klar lösen. Eine trübe Lösung würde Zersetzung des Salzes durch zu starkes Brennen anzeigen, wobei ein Teil Schwefelsäure entwichen ist und Aluminiumoxyd sich gebildet hat.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Alauns Nr. 1.

Oesterr. Pharmac. Alumen.

(Sulfas Aluminae et Lixiviae cum aqua.)

Prüfung. Er stellt farblose oktaedrische Krystalle von zusammenziehendem, süfslichem Geschmacke dar, die an der Luft wenig verwittern, beim Erhitzen Wasser abgeben und sich in eine schwammige Masse verwandeln; bei starkem Glühen verlieren sie einen Teil ihrer Schwefelsäure.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Alauns Nr. 1.

Alumen ustum.

(Alumen calcinatum seu spongiosum. Sulfas Aluminae et Lixiviae anhyder.)

Prüfung. Es stellt eine schwammige, leichte, wenig adstringierend schmeckende Masse dar, die sich in der genügenden Menge destillierten Wassers zwar langsam (kaum vor 24 Stunden) aber doch vollständig lösen soll. Löst er sich nicht vollkommen, so wurde der Alaun zu stark gebrannt, wobei er einen Teil seiner Schwefelsäure verloren.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Alauns Nr. 1.

Kieselsaures Aluminium (Aluminiumsilicat).

Vorkommen. Die in der Natur vorkommenden Verbindungen der Kieselsäure mit Thonerde besitzen eine sehr verschiedene Zusammensetzung und sind die wesentlichen Bestandteile vieler Mineralien. Auch mit anderen kieselsauren Salzen zu Doppelsilicaten verbunden findet sich das kieselsaure Aluminium, so im Kaliumfeldspath oder Orthoklas (kieselsaures Kalium-Aluminium) $K^2Al^2Si^6O^{16}$ und im Natriumfeldspath oder Albit (kieselsaures Natrium-Aluminium) $Na^2Al^2Si^6O^{16}$. Hierher gehören auch die Mineralien: Augit, Hornblende, Granat, Turmalin etc.

Durch die Verwitterung des Feldspaths unter dem Einflusse von Wasser und Kohlensäureanhydrid, wobei das kieselsaure Alkali teils durch das Wasser ausgewaschen, teils durch die Kohlensäure in kohlensaures Kalium unter Freiwerden von Kieselsäure verwandelt wird, entstehen die verschiedenartigen Thone, die hauptsächlich aus wasserhaltigem kieselsaurem Aluminium bestehen. Aufserdem enthalten die Thone meist noch kohlensaures Calcium, Magnesium, Eisenoxyd und Manganoxyd. Je nach dem Grade der Reinheit unterscheidet man Kaolin, Porzellanthon, Pfeifenthon, Töpferthon und Ziegelthon. Ein Gemenge von Thon mit kohlensaurem Calcium wird Mergel genannt.

$$\underset{\text{Kieselsaures Kalium-Aluminium (Kaliumfeldspath)}}{2K^2Al^2Si^6O^{16}} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} =$$

$$\underset{\text{Kieselsaures Aluminium (Thon)}}{2Al^2O^3 . 3SiO^2 + 4H^2O} + \underset{\text{Kieselsaures Kalium (Kaliumsilicat)}}{2K^2Si^3O^7} + \underset{\text{Kieselsäureanhydrid (Siliciumdioxyd)}}{3SiO^2}$$

Eigenschaften. Der Thon ist in reinem Zustande eine weifse, erdige Masse, die nicht schmelzbar ist; sind andere Stoffe, wie kohlensaures Calcium, Eisenoxyd beigemengt, so schmilzt er beim Erhitzen. Reiner Thon gibt mit Wasser eine plastische Masse und heifst fetter Thon; enthält derselbe viele fremde Beimengungen, so verliert er mehr oder weniger diese Eigenschaft und wird magerer Thon genannt.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Bolus alba.**

1) Eine weifsliche, zerreibliche, abfärbende, durchfeuchtet etwas zähe, in Wasser zerfallende, aber nicht lösliche, erdige Substanz, welche hauptsächlich aus wasserhaltigem kieselsaurem Aluminium besteht.

2) Beim Uebergiefsen mit Salzsäure darf kein Aufbrausen stattfinden, von kohlensaurem Calcium und Magnesium herrührend. Beim Abschlämmen soll kein sandiger Rückstand bleiben.

$CaCO^3$	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

---

Chloraluminium (Aluminiumchlorid).

$$Al^2Cl^6, 12H^2O = \begin{matrix} Al^{IV} \begin{cases} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{cases} \\ | \\ Al^{IV} \begin{cases} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{cases} \end{matrix} + 12H^2O = Al^{VI}Cl^6, 12H^2O$$

Molekulargewicht = 483,8.

Darstellung. 1) Wird ein Gemenge von Aluminiumoxyd und Kohle zum Glühen erhitzt und Chlorgas darüber geleitet, so verflüchtigt sich wasserfreies Chloraluminium, welches sich in der Vorlage verdichtet, und Kohlenoxyd entweicht.

Al^2O^3	+	C^3	+	$3Cl^2$	=	Al^2Cl^6	+	$3CO$
Aluminiumoxyd		Kohlenstoff		Chlor		Chloraluminium (Aluminiumchlorid)		Kohlenoxyd

2) Löst man Aluminiumhydroxyd in Salzsäure und verdunstet man die Lösung bei niedriger Temperatur, so erhält man krystallisiertes Chloraluminium.

$Al^2(OH)^6$	+	$6HCl$	+	$6H^2O$	=	$Al^2Cl^6, 12H^2O$
Aluminiumhydroxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Wasser		Chloraluminium (Aluminiumchlorid)

Eigenschaften. 1) Das wasserfreie Chloraluminium stellt eine weifse, blättrig krystallinische Masse dar, die beim Erhitzen sich verflüchtigt. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zersetzt sich damit unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas und Bildung von Aluminiumoxyd. Dieselbe Zersetzung erleidet das krystallisierte Chloraluminium, wenn es erhitzt wird.

Al^2Cl^6	+	$3H^2O$	=	Al^2O^3	+	$6HCl$
Chloraluminium (Aluminiumchlorid)		Wasser		Aluminiumoxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2) Das Chloraluminium verbindet sich leicht mit den Chlorverbindungen vieler Metalle, z. B. mit Chlornatrium. Das Chloralu-

minium-Natrium besitzt die Zusammensetzung $Na^2Al^2Cl^8 = Al^2Cl^6 + 2NaCl$ und wird dargestellt, indem man ein Gemisch von Aluminiumhydroxyd, Kohle und Chlornatrium allmählich zur Weifsglut erhitzt und Chlor darüber leitet. Das durch die Kohle reduzierte Aluminiumhydroxyd verbindet sich mit dem Chlor zu Chloraluminium und dieses mit dem Chlornatrium zu Chloraluminium-Natrium, das dampfförmig entweicht und sich verdichtet (a). Wird diese Doppelverbindung mit metallischem Natrium zusammengeschmolzen, so scheidet sich metallisches Aluminium aus (b).

a. $Al^2(OH)^6 + 2NaCl + 3Cl^2 + 3C =$
Aluminiumhydroxyd, Chlornatrium (Natriumchlorid), Chlor, Kohlenstoff

$Na^2Al^2Cl^8 + 3CO + 3H^2O$
Chloraluminium-Natrium (Aluminium-Natriumchlorid), Kohlenoxyd, Wasser

b. *Formel siehe bei Darstellung von Aluminium Nr. 2.*

Fluoraluminium (Aluminiumfluorid).

$$Al^2Fl^6 = \begin{matrix} Al^{IV} \begin{cases} Fl' \\ Fl' \\ Fl' \end{cases} \\ | \\ Al^{IV} \begin{cases} Fl' \\ Fl' \\ Fl' \end{cases} \end{matrix} = AlFl^6$$

Molekulargewicht = 337,6.

Vorkommen. Das Fluoraluminium findet sich in der Natur als Topas.

Darstellung. Löst man Aluminiumhydroxyd in Fluorwasserstoffsäure, so bildet sich Fluoraluminium und Wasser. Wird die Lösung eingedampft und der Rückstand im Wasserstoffstrome erhitzt, so sublimiert Fluoraluminium.

$Al^2(OH)^6 + 6HFl = Al^2Fl^6 + 6H^2O$
Aluminiumhydroxyd, Fluorwasserstoff (Wasserstofffluorid), Fluoraluminium (Aluminiumfluorid), Wasser

Eigenschaften. Das Fluoraluminium bildet farblose Würfel, die in Wasser unlöslich sind. Es bildet mit den Fluorverbindungen der Alkalimetalle Doppelsalze, von denen das Fluoraluminium-Natrium von der Zusammensetzung $Na^6Al^2Fl^{12} = Al^2Fl^6 + 6NaFl$ wichtig ist. Diese Verbindung findet sich in Grönland als Mineral und führt den Namen Kryolith. Er wird verwendet zur Darstellung von metallischem Aluminium, indem man das fein gepulverte Mineral mit metallischem Natrium und Flufsmittel zusammenschmilzt (a). Auch zur

Darstellung von Soda findet derselbe Verwendung, indem er mit kohlensaurem Calcium geglüht wird; es entsteht Fluorcalcium und Natriumaluminat. Letzteres wird in Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in kohlensaures Natrium und Aluminiumhydroxyd verwandelt (b). Letzteres wird zur Alaundarstellung verwendet, indem man es in Schwefelsäure löst und die Lösung des schwefelsauren Aluminiums mit schwefelsaurem Kalium versetzt (c).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Aluminium Nr. 3.*

b. *Formel siehe bei Darstellung von kohlensaurem Natrium Nr. 3 a und b Seite 310.*

c. *Formel siehe bei Darstellung von Kaliumalaun Nr. 2.*

Metalle.

A. Magnesiumgruppe.

Magnesium Mg, Zink Zn, Cadmium Cd.

Magnesium. Mg.

Atomgewicht = 24; zweiwertig.

Vorkommen. Das Magnesium findet sich in der Natur nicht frei. Es findet sich als kohlensaures Magnesium im Magnesit, als kohlensaures Calcium-Magnesium im Dolomit, als kieselsaures Magnesium im Meerschaum, Talkstein, Speckstein, Asbest und in vielen Mineralien als Doppelsilicat. Als schwefelsaures Magnesium ist es in den sogenannten Bitterwässern, als Chlormagnesium im Meerwasser gelöst.

Darstellung. 1) Leitet man durch geschmolzenes Chlormagnesium einen galvanischen Strom, so scheidet sich am negativen Pole Magnesium ab; am positiven Pole entwickelt sich Chlor.

$$\underset{\text{Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)}}{MgCl^2} = \underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2}$$

2) Schmilzt man Chlormagnesium mit metallischem Natrium und Flufsmittel zusammen, so wird Chlornatrium gebildet und Magnesium abgeschieden.

$$\underset{\text{Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)}}{MgCl^2} + \underset{\text{Natrium}}{Na^2} = \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Magnesium}}{Mg}$$

Eigenschaften. Das Magnesium ist ein silberweifses, glänzendes Metall, das bei Rotglut schmilzt, in der Weifsglut verdampft. An der Luft zum Glühen erhitzt verbrennt es mit starkem Lichtglanze zu Magnesiumoxyd. An feuchter Luft überzieht es sich oberflächlich mit weifsem Magnesiumhydroxyd (a). Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es Wasser nicht, wohl aber, wenn man letzteres erwärmt, unter Entwicklung von Wasserstoff (b). Verdünnte Säuren lösen es leicht auf unter Bildung von Magnesiumsalzen (c). Auch Chlorammoniumlösung löst Magnesium unter Bildung eines Doppelsalzes von Chlormagnesium-Chlorammonium und Freiwerden von Ammoniak und Wasserstoff (d).

a. $$\underset{\text{Magnesium}}{2\,Mg} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Magnesiumhydroxyd}}{2\,Mg(OH)^2}$$

b. $$\underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} = \underset{\text{Magnesiumhydroxyd}}{Mg(OH)^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

c. $$\underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Magnesium}\\ \text{(Magnesiumsulfat)}}}{MgSO^4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

d. $$\underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\substack{\text{Chlorammonium}\\ \text{(Ammoniumchlorid)}}}{3\,NH^4Cl} = \underset{\substack{\text{Chlormagnesium-}\\ \text{Chlorammonium}\\ \text{(Ammonmagnesium-}\\ \text{chlorid)}}}{Mg(NH^4)Cl^3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH^3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Verbindungen des Magnesiums mit Sauerstoff.

Magnesiumoxyd MgO

Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)^2 = Mg\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

Magnesiumoxyd (Magnesia).

MgO.

Molekulargewicht = 40.

Vorkommen. Das Magnesiumoxyd findet sich mit etwas Eisenoxydul in regulären Oktaëdern als Periklas.

Bildung und Darstellung. 1) Wird Magnesium an der Luft oder im Sauerstoff zum Glühen erhitzt, so verbrennt es zu Magnesiumoxyd.

$$\underset{\text{Magnesium}}{Mg^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Magnesiumoxyd}}{2\,MgO}$$

2) Beim mäfsigen Glühen von basisch kohlensaurem Magnesium (Magnesia alba) entweicht Kohlensäureanhydrid und Wasser und

Magnesiumoxyd bleibt zurück (a). Auch beim Glühen von Magnesiumhydroxyd entweicht Wasser und Magnesiumoxyd ist im Rückstand (b).

a. $Mg^5(CO^3)^4(OH)^2, 6H^2O = 5MgO + 7H^2O + 4CO^2$

Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat) (502) — Magnesiumoxyd (5.40) — Wasser — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $Mg(OH)^2 = MgO + H^2O$

Magnesiumhydroxyd — Magnesiumoxyd — Wasser

Eigenschaften. 1) Das Magnesiumoxyd ist ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser nur wenig löslich ist. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich zu Magnesiumsalzen.

$MgO + H^2SO^4 = MgSO^4 + H^2O$

Magnesiumoxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Wasser

2) An feuchter Luft zieht das Magnesiumoxyd Kohlensäureanhydrid und Wasser an und verwandelt sich in kohlensaures Magnesium.

$MgO + CO^2 + xH^2O = MgCO^3 + xH^2O$

Magnesiumoxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Kohlensaures Magnesium (Magnesiumcarbonat)

3) Das Magnesiumoxyd wird sowohl für sich, als zusammen mit schwefelsaurem Eisenoxyd als Gegenmittel bei Vergiftungen mit arseniger Säure angewendet, indem in ersterem Falle unlösliches arsenigsaures Magnesium (a), in letzterem schwefelsaures Magnesium und Eisenhydroxyd entsteht (b), welch' letzteres mit der arsenigen Säure unlösliches basisch arsenigsaures Eisenoxyd bildet (c).

a. *Formel siehe bei Antidotum arsenici c Seite 165.*

b. *Formel siehe ebenda a.*

c. *Formel siehe ebenda b.*

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Magnesia usta.**

1) Leichtes, weifses, feines, in Wasser fast unlösliches Pulver, in verdünnter Schwefelsäure zu schwefelsaurem Magnesium löslich (a). Die Lösung gibt nach Zusatz von Chlorammonium mit Ammoniak übersättigt, mit phosphorsaurem Natrium einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium (b). Der Zusatz von Chlorammonium hat den Zweck, die Fällung von Magnesiumhydroxyd durch Ammoniak zu verhindern. Es bildet sich nämlich die lösliche Doppelverbindung Chlormagnesium-Chlorammonium (c), welche durch Ammoniak nicht zerlegt wird.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Magnesiumoxyds Nr. 1.*

b. $MgSO^4 + NH^3 + Na^2HPO^4 + 6H^2O =$

Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Ammoniak — Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat) — Wasser

$Mg(NH^4)PO^4, 6H^2O$ + Na^2SO^4
Phosphorsaures Ammonium-Magnesium (Ammonmagnesiumphosphat) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

c. $MgSO^4 + 3NH^4Cl = Mg(NH^4)Cl^3 + (NH^4)^2SO^4$
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Chlormagnesium-Chlorammonium (Ammonmagnesiumchlorid) — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

2) In verdünnter Salzsäure mufs sich die Magnesia farblos lösen zu Chlormagnesium (a), bei Gegenwart von Eisenoxyd würde sich Eisenchlorid mit gelber Farbe lösen (b). Mit Wasser gekocht gebe sie ein schwach alkalisches Filtrat, das beim Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen darf. Eine stark alkalische Reaktion der Flüssigkeit würde kohlensaure Alkalien, ein gröfserer Verdampfungsrückstand fremde Salze anzeigen.

a. $MgO + 2HCl = MgCl^2 + H^2O$
Magnesiumoxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Magnesiumchlorid (Chlormagnesium) — Wasser

b. $Fe^2O^3 + 6HCl = Fe^2Cl^6 + 3H^2O$
Eisenoxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Wasser

3) 0,2 gr Magnesia mit 5 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten in 5 ccm verdünnte Schwefelsäure gegossen, müssen eine Flüssigkeit geben, in welcher sich nach vollkommener Lösung zu schwefelsaurem Magnesium nur wenig vereinzelnte Gasbläschen zeigen. Bei Gegenwart von basisch kohlensaurem Magnesium würden sich sehr viele Kohlensäuregasbläschen an die Gefäfswand ansetzen (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Magnesiumoxyds Nr. 1.*

b. $Mg^5(CO^3)^4(OH)^2, 6H^2O + 5H^2SO^4 =$
Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat) — Schwefelsäure

$5MgSO^4 + 4CO^2 + 12H^2O$
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

4) Die mit Hilfe von Essigsäure bewirkte Lösung ($1 = 50$) (a) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Bei Gegenwart von Zink würde eine weifse Fällung von Schwefelzink (b), bei Gegenwart von Blei eine schwarze von Schwefelblei entstehen (c).

a. $MgO + 2C^2H^4O^2 = Mg(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$
Magnesiumoxyd — Essigsäure — Essigsaures Magnesium (Magnesiumacetat) — Wasser

b. $Zn(C^2H^3O^2)^2 + H^2S = ZnS + 2C^2H^4O^2$
Essigsaures Zink (Zinkacetat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelzink (Zinksulfid) — Essigsäure

c. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium carbonicum Nr. 3 b Seite 365.*

5) Die sub 4 erhaltene essigsaure Lösung darf nach Zusatz von Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak durch Schwefelammonium nicht verändert werden. Eine dunkle Fällung würde Eisen (a), eine weifse Thonerde (b)

anzeigen. Durch den Zusatz von Chlorammonium wird die Fällung des Magnesiumsalzes durch Ammoniak verhindert (siehe oben bei Nr. 1).

a.

$2[Fe^2(C^2H^3O^2)^6]$	+	$6(NH^4)SH$	+	$6NH^3$	=
Essigsaures Eisenoxyd (Ferriacetat)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)		Ammoniak	

$4FeS$	+	$12(NH^4)C^2H^3O^2$	+	S^2
Schwefeleisen (Eisensulfür)		Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)		Schwefel

b.

$Al^2(C^2H^3O^2)^6$	+	$3(NH^4)SH$	+	$3NH^3$	+	$6H^2O$	=
Essigsaures Aluminium (Aluminiumacetat)		Ammonium-hydrosulfid (Schwefelammonium)		Ammoniak		Wasser	

$Al^2(OH)^6$	+	$6(NH^4)C^2H^3O^2$	+	$3H^2S$
Aluminium-hydroxyd		Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)

6) Die essigsaure Lösung mit Salpetersäure angesäuert darf durch salpetersaures Baryum nicht getrübt werden. Eine weifse Trübung würde von schwefelsauren Verbindungen herrühren (a). Auch darf sie durch salpetersaures Silber nach 2 Minuten nur opalisierend getrübt werden. Eine alsbald eintretende stärkere Trübung würde mehr als Spuren von Chlorverbindungen anzeigen (b).

a.

$MgSO^4$	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$Mg(NO^3)^2$	+	$BaSO^4$
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Salpetersaures Magnesium (Magnesiumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)

b.

$MgCl^2$	+	$2AgNO^3$	=	$2AgCl$	+	$Mg(NO^3)^2$
Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Magnesium (Magnesiumnitrat)

7) Werden 0,05 gr gebrannter Magnesia mit 1 ccm Wasser und 5 bis 6 Tropfen Salzsäure zum Sieden erhitzt, so löst sich Chlormagnesium (a) und wenn Kalk zugegen Chlorcalcium (b). Wird nun der Lösung unter jeweiligem Umschütteln 7 ccm Chlorammoniumlösung, 15 ccm Wasser, 3 ccm Ammoniak und 4 ccm der Lösung von oxalsaurem Ammonium zugefügt, so darf sich die Flüssigkeit nicht sogleich trüben, was eine gröfsere Menge Kalk anzeigen würde (c). Der Zusatz von Chlorammonium verhindert die Fällung des Magnesiumsalzes durch Ammoniak (siehe oben Nr. 1).

a. *Formel siehe oben Nr. 2 a.*

b.

CaO	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	H^2O
Calciumoxyd		Chlor-wasserstoff (Wasserstoff-chlorid)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Wasser

c.

$CaCl^2$	+	$(NH^4)^2C^2O^4$	+	H^2O	=	CaC^2O^4, H^2O	+	$2NH^4Cl$
Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Oxalsaures Ammonium (Ammonium-oxalat)		Wasser		Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)		Chlor-ammonium (Ammonium-chlorid)

Oesterr. Pharmac. Magnesium oxydatum.

(Magnesia usta sive calcinata. Magnesia pura. Oxydum magnesicum.)

Darstellung. Eine beliebige Menge kohlensaures Magnesiumhydroxyd werde in ein unglasiertes Thongefäfs eingestampft, bis es fast gefüllt ist, letzteres mit einem Thondeckel bedeckt und erhitzt (a), bis eine aus der Mitte herausgenommene Probe, mit Wasser angerührt, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht mehr aufbraust, also frei von Kohlensäure ist (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Magnesiumoxyd Nr. 2 a.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 b.*

Prüfung. Es sei in Säuren ohne Aufbrausen löslich, reagiere und schmecke alkalisch. Ein Aufbrausen würde kohlensaures Magnesium anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 b.

Magnesiumhydroxyd.

$$Mg(OH)^2 = Mg''\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \end{cases} = Mg\begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix}$$

Molekulargewicht = 58.

Darstellung. Wird die Lösung eines Magnesiumsalzes mit Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt, so scheidet sich Magnesiumhydroxyd aus, das selbst durch längeres Auskochen nicht vollständig alkalifrei wird.

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Magnesium}\\ \text{(Magnesiumsulfat)}\\ (246)}}{MgSO^4, 7H^2O} + \underset{\substack{\text{Natriumhydroxyd}\\ (2.40)}}{2NaOH} =$$

$$\underset{\substack{\text{Magnesiumhydroxyd}\\ (58)}}{Mg(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Natrium}\\ \text{(Natriumsulfat)}}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{7H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Das Magnesiumhydroxyd stellt ein weifses, geruch- und geschmackloses, in Wasser wenig lösliches Pulver dar, das stärker erhitzt in Wasser und Magnesiumoxyd zerfällt (a). An der Luft zieht es Kohlensäureanhydrid und Wasser an und verwandelt sich in kohlensaures Magnesium (b). In Ammoniaksalzen ist es löslich, indem lösliche Doppelsalze entstehen (c).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Magnesiumhydroxyd}}{Mg(OH)^2} = \underset{\text{Magnesiumoxyd}}{MgO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\substack{\text{Magnesium-}\\ \text{hydroxyd}}}{Mg(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\ \text{anhydrid}\\ \text{(Kohlendioxyd)}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{xH^2O} = \underset{\substack{\text{Kohlensaures Magnesium}\\ \text{(Magnesiumcarbonat)}}}{MgCO^3 + xH^2O}$$

$$\text{c.}\quad \underset{\substack{\text{Magnesium-}\\ \text{hydroxyd}}}{Mg(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Chlorammonium}\\ \text{(Ammoniumchlorid)}}}{3NH^4Cl} = \underset{\substack{\text{Chlormagnesium-}\\ \text{Chlorammonium-}\\ \text{(Ammonmagnesium-}\\ \text{chlorid)}}}{Mg(NH^4)Cl^3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

2) Das Magnesiumhydroxyd findet Anwendung als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen, indem es sich mit Arsenigsäureanhydrid zu unlöslichem arsenigsaurem Magnesium verbindet (a). Auch wird es

bei der Prüfung des Bittermandelwassers zur Bindung des Cyans angewendet (b).

a. $3Mg(OH)^2$ + As^2O^3 = $Mg^3(AsO^3)^2$ + $3H^2O$
Magnesiumhydroxyd — Arsenigsäureanhydrid — Arsenigsaures Magnesium (Magnesiumarsenit) — Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von Aqua amygdalar. amar. (Deutsche Pharmac.) Nr. 1 a Seite 240.*

Oesterr. Pharmac. Magnesium hydro-oxydatum.
(Magnesia usta in aqua. Magnesia hydrica. Hydras magnesicus. Antidotum Arsenici albi).

Darstellung. 70 gr frisch bereitetes Magnesiumoxyd werden mit 500 gr destillierten Wassers angerieben und die Mischung in einem sehr gut verschlossenen Glase aufbewahrt. Es bildet sich Magnesiumhydroxyd.

MgO + H^2O = $Mg(OH)^2$
Magnesiumoxyd — Wasser — Magnesiumhydroxyd

Prüfung. Eine Mischung, welche nach Zusatz von Schwefelsäure aufbraust, ist zu verwerfen. Es würde dieses kohlensaures Magnesium anzeigen.
Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 3 b.

Magnesiumsalze.

Erkennung. 1) Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugen in den Lösungen der Magnesiumsalze einen weifsen Niederschlag von Magnesiumhydroxyd (a). Dieses löst sich in Ammoniumsalzen, damit Doppelsalze bildend (b).

a. *Formel siehe bei der Darstellung von Magnesiumhydroxyd.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Magnesiumhydroxyds Nr. 1 c.*

2) Ammoniak fällt aus Magnesiumsalzen das Magnesium nur teilweise als Magnesiumhydroxyd, indem das entstehende Ammoniumsalz mit dem andern Teile des Magnesiumsalzes ein Doppelsalz bildet.

$2MgSO^4$ + $2NH^3$ + $2H^2O$ =
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Ammoniak — Wasser

$Mg(OH)^2$ + $MgSO^4 . (NH^4)^2SO^4$
Magnesiumhydroxyd — Schwefelsaures Ammonium-Magnesium (Ammonmagnesiumsulfat)

3) Kohlensaures Kalium oder Natrium fällt basisch kohlensaures Magnesium unter Kohlensäureentwicklung (a). Je nach der Konzentration der Lösungen und je nach der Temperatur derselben besitzt

der Niederschlag eine wechselnde Zusammensetzung. Die Gegenwart von Ammoniumsalzen verhindert diese Fällung, indem lösliche Doppelsalze entstehen (b).

a. $5(MgSO_4, 7H_2O)$ + $5(Na_2CO_3, 10H_2O)$ =
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

$4MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 6H_2O$ + $5Na_2SO_4$ + CO_2 + $78H_2O$
Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. $4MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 6H_2O$ + $15NH_4Cl$ =
Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

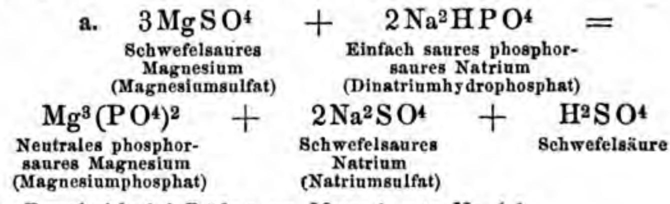
$5Mg(NH_4)Cl_3$ + $4(NH_4)_2CO_3$ + $2NH_3$ + $8H_2O$
Chlorammonium-Magnesium (Ammonmagnesium-chlorid) — Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat) — Ammoniak — Wasser

4) Konzentrierte **neutrale** Lösung von kohlensaurem Ammonium (ein Gemeng von kohlensaurem Ammonium und Ammoniak) erzeugt in Magnesiumsalzlösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Ammonium-Magnesium.

$MgSO_4$ + $2(NH_4)_2CO_3$ + $4H_2O$ =
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat) — Wasser

$MgCO_3 . (NH_4)_2CO_3 . 4H_2O$ + $(NH_4)_2SO_4$
Kohlensaures Ammonium-Magnesium (Ammonmagnesiumcarbonat) — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

5) Phosphorsaures Natrium erzeugt in konzentrierten oder warmen Lösungen von Magnesiumsalzen einen weifsen Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Magnesium (a). Wird zuerst Chlorammonium und Ammoniak zugesetzt, so entsteht ein weifser, selbst in sehr verdünnten Lösungen von Magnesiumsalzen krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium (b).



a. $3MgSO_4$ + $2Na_2HPO_4$ =
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)

$Mg_3(PO_4)_2$ + $2Na_2SO_4$ + H_2SO_4
Neutrales phosphorsaures Magnesium (Magnesiumphosphat) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Schwefelsäure

b. *Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 1 b.*

Quantitative Bestimmung des Magnesiums.

Diese beruht auf der Abscheidung des Magnesiums als phosphorsaures Ammonium-Magnesium (a) und Glühen des ausgewaschenen

und getrockneten Niederschlags, wobei Ammoniak und Wasser entweicht und pyrophosphorsaures Magnesium zurückbleibt (b). Aus der Menge des letzteren wird das Magnesium berechnet.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 1 b.*

b. $2[Mg(NH^4)PO^4 . 6H^2O] = Mg^2P^2O^7 + 2NH^3 + 13H^2O$

Phosphorsaures Ammonium-Magnesium (Ammonmagnesiumphosphat)	Pyrophosphorsaures Magnesium (Magnesiumpyrophosphat) (222)	Ammoniak	Wasser

1 Molekül pyrophosphorsaures Magnesium (= 222) enthält 2 Atome Magnesium (= 2.24). Man berechnet daraus die Menge Magnesium nach folgender Gleichung:

222 : 48 = die gefundene Menge pyrophosphorsaures Magnesium : x.

Wichtigere Magnesiumsalze.

Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat; Bittersalz).

$$MgSO^4 . 7H^2O = S''\begin{matrix} O''-O'' \\ O''-O'' \end{matrix} Mg'' + 7H^2O =$$

$$SO^2 \Big\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Mg + 7H^2O$$

Molekulargewicht = 246.

Vorkommen. Das schwefelsaure Magnesium ist ein Hauptbestandteil der meisten Bitterwässer, ist im Meerwasser und in den Mutterlaugen der Salzsoolen enthalten und findet sich mit 1 Molekül Wasser in dem Abraumsalz von Stafsfurth als Kieserit.

Darstellung. 1) Man läfst Kieserit, welcher die Zusammensetzung $MgSO^4, H^2O$ besitzt, an feuchter Luft liegen oder kocht ihn mit Wasser. Er nimmt dabei 6 Moleküle Wasser auf und krystallisiert beim Abdampfen der Lösung.

$$MgSO^4, H^2O + 6H^2O = MgSO^4, 7H^2O$$

Kieserit	Wasser	Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)

2) Wird fein gepulverter Magnesit (kohlensaures Magnesium) mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entweicht Kohlensäureanhydrid und schwefelsaures Magnesium geht in Lösung, das beim Eindampfen derselben krystallisiert.

$$MgCO^3 + H^2SO^4 + 6H^2O = MgSO^4, 7H^2O + CO^2$$

Kohlensaures Magnesium (Magnesiumcarbonat)	Schwefelsäure	Wasser	Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

3) Beim Behandeln von fein gepulvertem Dolomit, einer Verbindung von kohlensaurem Calcium und Magnesium, mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Kohlensäureanhydrid, schwefelsaures Magnesium geht in Lösung und schwefelsaures Calcium bleibt ungelöst.

$(CaCO^3 + MgCO^3)$	$+$	$2H^2SO^4$	$=$
Dolomit		Schwefelsäure	

$MgSO^4$	$+$	$CaSO^4$	$+$	$2CO^2$	$+$	$2H^2O$
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)		Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

4) Aus den Mutterlaugen des Meerwassers und der Salzsoolen, welche neben schwefelsaurem Magnesium auch Chlormagnesium enthalten, wird ersteres erhalten, indem man sie zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Schwefelsäure behandelt, wobei Chlorwasserstoff entweicht unter Bildung von schwefelsaurem Magnesium (a). Oder man versetzt die Mutterlauge mit Calciumhydroxyd, wodurch Magnesiumhydroxyd gefällt wird (b), und löst letzteres in verdünnter Schwefelsäure (c).

a. $MgCl^2$	$+$	H^2SO^4	$=$	$MgSO^4$	$+$	$2HCl$
Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoff-chlorid)

b. $MgSO^4$	$+$	$MgCl^2$	$+$	$2Ca(OH)^2$	$=$
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)		Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		Calciumhydroxyd	

$CaSO^4$	$+$	$CaCl^2$	$+$	$2Mg(OH)^2$
Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Magnesiumhydroxyd

c. $Mg(OH)^2$	$+$	H^2SO^4	$=$	$MgSO^4$	$+$	$2H^2O$
Magnesiumhydroxyd		Schwefelsäure		Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)		Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von Magnesium sulfuricum.

1) Kleine, farblose, an der Luft kaum verwitternde, prismatische Krystalle von bitterem, salzigem Geschmack, in 0,8 Teilen kalten und 0,15 Teilen siedenden Wassers löslich, in Weingeist unlöslich.

2) Die wässerige Lösung gibt mit einfach saurem phosphorsaurem Natrium bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak einen weifsen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium.

Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 1 b.

3) Mit salpetersaurem Baryum entsteht ein weifser, in Säuren unlöslicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 6 a.

4) Die wässerige Lösung (1 = 20) mufs neutral sein und darf durch Schwefelwasserstoffwasser nach vorherigem Zusatz von Essigsäure nicht verändert

werden. Eine weifse Trübung würde Zink (a), eine dunkle Kupfer oder Blei anzeigen (b). Nach Zusatz von überschüssigem Chlorammonium und Ammoniak werde sie durch Schwefelammonium nicht verändert. Eine dunkle Fällung würde von Eisen herrühren (c).

a. $ZnSO^4$	+	H^2S	=	ZnS	+	H^2SO^4
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelzink (Zinksulfid)		Schwefelsäure

b. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. sulfuric. Nr. 5 Seite 93.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 6 b.*

5) Die wässerige Lösung (1 = 20) werde durch salpetersaures Silber nicht mehr als opalisierend getrübt. Eine früher eintretende Trübung oder Fällung würde mehr als Spuren von Chlormagnesium anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 6 b.

6) **Das Salz darf die Flamme nicht andauernd gelb färben, was der Fall wäre, wenn gröfsere Mengen Natriumsalze zugegen.**

Magnesium sulfuricum siccum.

Darstellung. Schwefelsaures Magnesium werde im Wasserbade unter bisweiligem Umrühren erhitzt, bis je 100 Teile 35 bis 37 Teile an Gewicht verloren haben.

Das krystallisierte schwefelsaure Magnesium $MgSO^4, 7H^2O$ besitzt das Molekulargewicht 246 und seine prozentische Zusammensetzung beträgt:

$$246 : \overset{7H^2O}{126} = 100 : x; \; x = 51,22 \text{ Prozent Wasser,}$$

$$246 : \overset{MgSO^4}{120} = 100 : x; \; x = 48,78 \text{ „ wasserfreies schwefelsaures Magnesium.}$$

Je 100 Teile des krystallisierten Salzes sollen 35 bis 37 Teile an Gewicht verlieren, so dafs das Salz noch

51,22 — 35 = 16,22 bis
51,22 — 37 = 14,22 Teile Wasser enthält.

Die prozentische Zusammensetzung der restierenden 65 bis 63 Teile trockenen Salzes berechnet sich:

$$65 : \overset{H^2O}{16,22} = 100 : x; \; x = 24,95 \text{ Prozent Wasser,}$$
$$63 : 14,22 = 100 : x; \; x = 22,57 \text{ „ „}$$

Für wasserfreies Salz verbleiben 75,05 bis 77,43 Prozent. Daraus berechnet sich die chemische Formel:

$$\text{Wasser: } \frac{24,95}{18} = 1,38 \text{ bis } \frac{22,57}{18} = 1,25.$$

$$\text{Wasserfreies Salz: } \frac{75,05}{120} = 0,62 \text{ bis } \frac{77,43}{120} = 0,64.$$

Die Quotienten verhalten sich nahezu wie 2 : 1, und das Salz besitzt demnach annähernd die Formel $MgSO^4, 2H^2O$ mit dem Molekulargewicht 156.

Oesterr. Pharmac. Magnesium sulfuricum.

(Sulfas Magnesiae. Magnesia sulfurica. Sal amarus. Sal Anglicus, Epsomensis, Seidlitzensis.)

Prüfung. 1) Weifse, glänzende, an der Luft schwach verwitternde, prismatische Kryställchen, die sich in 2 Teilen kalten und in 1 Teil heifsen Wassers

lösen. Die wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden, herrührend von Metallen (Kupfer, Blei).

Formel siehe bei Prüfung von Acid. sulfuric. Nr. 5 Seite 93.

2) Wird die wässerige Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Baryum gekocht, so entsteht schwefelsaures Baryum und kohlensaures Magnesium, die beide unlöslich sind (a). Das Filtrat darf beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ist aber schwefelsaures Natrium zugegen, so setzt sich dieses mit dem kohlensauren Baryum um in schwefelsaures Baryum und kohlensaures Natrium (b); letzteres bleibt gelöst und es hinterbleibt beim Eindampfen ein alkalisch reagierender Rückstand.

a. $MgSO^4 + BaCO^3 = MgCO^3 + BaSO^4$

$MgSO^4$	$BaCO^3$	$MgCO^3$	$BaSO^4$
Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)	Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)	Kohlensaures Magnesium (Magnesiumcarbonat)	Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)

b. $Na^2SO^4 + BaCO^3 = BaSO^4 + Na^2CO^3$

Na^2SO^4	$BaCO^3$	$BaSO^4$	Na^2CO^3
Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)	Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

Kohlensaures Magnesium (Magnesiumcarbonat).

$$MgCO^3 = O''{=}C^{IV}\langle{}^{O''}_{O''}\rangle Mg'' = CO\left\{{}^{O}_{O}\right\}Mg$$

Molekulargewicht = 84.

Vorkommen. Das kohlensaure Magnesium findet sich in der Natur als Talkspath und Magnesit, in Verbindung mit kohlensaurem Calcium als Dolomit.

Darstellung. Leitet man in Wasser, in welchem sich basisch kohlensaures Magnesium suspendiert befindet, Kohlensäureanhydrid ein, so löst sich saures kohlensaures Magnesium auf (a). Läſst man die Lösung an der Luft stehen, so entweicht Kohlensäureanhydrid und neutrales kohlensaures Magnesium krystallisiert je nach der Temperatur mit 3 oder 5 Molekülen Krystallwasser aus (b).

a. $4MgCO^3.Mg(OH)^2.6H^2O + 6CO^2 = 5MgH^2(CO^3)^2 + 2H^2O$

$4MgCO^3.Mg(OH)^2.6H^2O$	$6CO^2$	$5MgH^2(CO^3)^2$	$2H^2O$
Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Saures kohlensaures Magnesium (Magnesiumhydrocarbonat)	Wasser

b. $MgH^2(CO^3)^2 + 2H^2O = MgCO^3.3H^2O + CO^2$

$MgH^2(CO^3)^2$	$2H^2O$	$MgCO^3.3H^2O$	CO^2
Saures kohlensaures Magnesium (Magnesiumhydrocarbonat)	Wasser	Kohlensaures Magnesium (Magnesiumcarbonat)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Basisch kohlensaures Magnesium.

(Basisches Magnesiumcarbonat.)

Darstellung. Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Magnesium mit einer Auflösung von kohlensaurem Kalium oder Natrium versetzt, so scheidet sich basisch kohlensaures Magnesium ab. Dieses besitzt je nach der Menge der auf einander einwirkenden Stoffe, je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösungen eine verschiedene Zusammensetzung.

Bringt man die Lösungen gleicher Gewichtsteile schwefelsaures Magnesium und kohlensaures Natrium bei einer Temperatur von 60 bis 80° zusammen, so besitzt der Niederschlag meist die Formel:

$$3MgCO^3 . Mg(OH)^2 . 4H^2O = \begin{array}{l} CO\left\{\begin{array}{l} O\,MgOH \\ O \end{array}\right. \\ \qquad\quad Mg \\ CO\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. \\ \qquad\quad Mg \\ CO\left\{\begin{array}{l} O \\ O\,MgOH \end{array}\right. \end{array} + 4H^2O$$

oder:

$$4MgCO^3 . Mg(OH)^2 . 6H^2O = \begin{array}{l} CO\left\{\begin{array}{l} O\,MgOH \\ O \end{array}\right. \\ \qquad\quad Mg \\ CO\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. \\ \qquad\quad Mg \\ CO\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. \\ \qquad\quad Mg \\ CO\left\{\begin{array}{l} O \\ O\,MgOH \end{array}\right. \end{array} + 6H^2O$$

$4MgSO^4$ (Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)) + $4Na^2CO^3$ (Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)) + $5H^2O$ (Wasser) =

$3MgCO^3 . Mg(OH)^2 . 4H^2O$ (Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat)) + $4Na^2SO^4$ (Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)) + CO^2 (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd))

$5MgSO^4$ (Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat)) + $5Na^2CO^3$ (Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)) + $7H^2O$ (Wasser) =

$4MgCO^3 . Mg(OH)^2 . 6H^2O$ (Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat)) + $5Na^2SO^4$ (Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)) + CO^2 (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd))

Eigenschaften. 1) Das basisch kohlensaure Magnesium stellt sehr leichte, weifse Stücke, oder ein sehr weifses, lockeres Pulver dar, das in Wasser wenig löslich, in Weingeist unlöslich ist. Beim Glühen

entweicht Kohlensäureanhydrid und Wasser und Magnesiumoxyd bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Magnesiumoxyd Nr. 2 a.

2) Verdünnte Säuren lösen es unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid zu entsprechenden Salzen auf.

$$4MgCO^3 . Mg(OH)^2 . 6H^2O + 10HCl + 18H^2O =$$

Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Wasser

$$5MgCl^2 . 6H^2O + 4CO^2$$

Chlormagnesium (Magnesiumchlorid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

3) Chlorammoniumlösung löst das basisch kohlensaure Magnesium auf, indem sich ein Doppelsalz Chlorammonium-Magnesium und kohlensaures Ammonium bildet und Ammoniak frei wird.

Formel siehe bei Erkennung der Magnesiumsalze Nr. 3 b.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Magnesium carbonicum.**

1) Weifse, leichte, lose zusammenhängende, leicht zerreibliche Massen oder ein lockeres, weifses Pulver, in Wasser fast unlöslich, demselben aber schwach alkalische Reaktion erteilend. In verdünnter Schwefelsäure löst sich dasselbe unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu schwefelsaurem Magnesium (a). Die Lösung mit Ammoniak übersättigt, gibt nach Zusatz von Chlorammonium und wenig phosphorsaurem Natrium einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium (b).

a. $$4MgCO^3 . Mg(OH)^2 . 6H^2O + 5H^2SO^4 =$$

Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat) — Schwefelsäure

$$5MgSO^4 + 4CO^2 + 12H^2O$$

Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 1 b.*

2) In verdünnter Salzsäure löst es sich farblos zu Chlormagnesium (a); wäre Eisenoxyd zugegen, so würde die Lösung durch Eisenchlorid gelb gefärbt erscheinen (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des basisch kohlensauren Magnesiums Nr. 2 b.*
b. *Formel siehe bei der Prüfung von Magnesia usta Nr. 2 b.*

3) Mit Wasser gekocht gebe es ein Filtrat, das beim Verdunsten nur einen geringen Rückstand hinterläfst. Ein gröfserer Rückstand würde fremde Salze anzeigen.

4) Die mit Hilfe von Essigsäure bewirkte wässerige Lösung (1 = 50) (a) darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Eine weifse Trübung würde Zink (a), eine dunkle Kupfer oder Blei anzeigen (b). Auch darf die essigsaure Lösung nach Zusatz von Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak durch Schwefelammonium nicht verändert werden. Eine dunkle Fällung würde auf Eisen (c), eine weifse auf Zink oder Thonerde (d) hinweisen.

a. $$4MgCO^3 . Mg(OH)^2 . 6H^2O + 10C^2H^4O^2 =$$

Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat) — Essigsäure

$5 Mg(C^2H^3O^2)^2$ + $4 CO^2$ + $12 H^2O$
Essigsaures Magnesium (Magnesiumacetat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium carbonicum Nr. 3 b Seite 365.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 5 a.*
d. *Formel siehe ebenda Nr. 5 b.*

5) Durch salpetersaures Baryum darf obige essigsaure Lösung innerhalb 2 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden, ebenso nicht durch salpetersaures Silber, nachdem vorher Salpetersäure zugesetzt wurde. Im ersteren Falle wären schwefelsaure Verbindungen (a), im letzteren Chlorverbindungen zugegen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 6 a.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 6 b.*

6) Werden 0,2 gr des Präparates mit 2 ccm Wasser und 8 bis 9 Tropfen Salzsäure zum Sieden erhitzt, so löst sich Chlormagnesium unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid (a). Wird zur Lösung unter jeweiligem Umschütteln 10 ccm Chlorammoniumlösung, 20 ccm Wasser, 5 ccm Ammoniak und 6 ccm oxalsaure Ammoniumlösung zugefügt, so darf sich die Flüssigkeit nicht sogleich trüben. Bei einem gröfseren Kalkgehalt würde sich sogleich oxalsaures Calcium ausscheiden (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des basisch kohlensauren Magnesiums Nr. 2.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 7 c.*

Oesterr. Pharmac. Magnesium carbonicum hydro-oxydatum.

(Magnesia carbonica. Magnesia hydrico-carbonica. Magnesiae Carbonas. Magnesia alba. Magnesia Muriae.)

Prüfung. 1) Eine pulverige, schneeweifse, sehr leichte, in Wasser unlösliche Masse, die sich in Säuren unter Aufbrausen sehr leicht auflöst, indem ein Salz der betreffenden Säure entsteht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des basisch kohlensauren Magnesiums Nr. 2.

2) Die saure Lösung darf, mit Chlorbaryum versetzt, nicht getrübt werden. Es würde dieses ein schwefelsaures Salz anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von unterschwefligsaurem Natrium Nr. 3 Seite 324.

3) Nach dem Neutralisieren der sauren Lösung mit Ammoniak soll Oxalsäure nur einen sehr geringen Niederschlag von oxalsaurem Calcium abscheiden.

$$CaCl^2 + C^2H^2O^4 + H^2O = CaC^2O^4 . H^2O + 2 HCl$$
Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Oxalsäure — Wasser — Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Chlormagnesium (Magnesiumchlorid).

$$Mg Cl^2 = Mg \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$$

Molekulargewicht = 95.

Vorkommen. Das Chlormagnesium findet sich im Meerwasser, in Salzsoolen, und ist ein Bestandteil des Steinsalzes. In Verbindung mit andern Chloriden kommt es als Carnallit, Tachyhydrit, Kainit vor.

Darstellung. 1) Wasserfrei erhält man es durch Ueberleiten von Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Magnesiumoxyd und Kohle, wobei Kohlenoxyd entweicht.

MgO	+	C	+	Cl^2	=	$MgCl^2$	+	CO
Magnesiumoxyd		Kohlenstoff		Chlor		Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		Kohlenoxyd

2) Wird basisch kohlensaures Magnesium in Salzsäure gelöst und die Lösung abgedampft, so scheidet sich wasserhaltiges Chlormagnesium mit 6 Molekülen Wasser in Krystallen ab (a). Wird die Lösung des Magnesiumchlorids mit Chlorammonium versetzt und abgedampft, so bildet sich Ammonium-Magnesiumchlorid (b). Wird der Rückstand geglüht, so entweicht Chlorammonium und Wasser und wasserfreies Chlormagnesium bleibt zurück (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des basisch kohlensauren Magnesiums Nr. 2.*

b. $MgCl^2$	+	NH^4Cl	+	$6H^2O$	=	$(NH^4)MgCl^3 . 6H^2O$
Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Wasser		Ammonium-Magnesiumchlorid

c. $(NH^4)MgCl^3 . 6H^2O$	=	$MgCl^2$	+	NH^4Cl	+	$6H^2O$
Ammonium-Magnesiumchlorid		Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Wasser

Eigenschaften. 1) Das Chlormagnesium stellt wasserhaltig farblose, monokline Prismen, wasserfrei weiße, glänzende Blättchen dar, die beim Erhitzen in trockener Luft schmelzen. Wird wasserhaltiges Chlormagnesium zum Glühen erhitzt, so entweicht Chlorwasserstoff und Wasser und Magnesiumoxyd bleibt zurück.

$MgCl^2 . 6H^2O$	=	MgO	+	2HCl	+	$5H^2O$
Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		Magnesiumoxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Wasser

2) Es vereinigt sich mit vielen Chlormetallen zu Doppelsalzen, so mit Chlorkalium zu Kalium-Magnesiumchlorid $KMgCl^3 . 6H^2O$, eine Verbindung, die als Mineral den Namen Carnallit führt. Die Doppelsalze entstehen beim Zusammenbringen der gelösten Salze und Abdampfen zur Krystallisation.

Magnesium und Schwefel.

Schwefelmagnesium (Magnesiumsulfid).

MgS.

Darstellung. Leitet man Schwefelkohlenstoffdampf über zum Glühen erhitztes Magnesiumoxyd, so bildet sich Schwefelmagnesium und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$$2MgO + CS^2 = 2MgS + CO^2$$

Magnesiumoxyd — Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid) — Schwefelmagnesium (Magnesiumsulfid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Eigenschaften. Das Schwefelmagnesium stellt eine grauweifse, krystallinische Masse dar, die mit Wasser behandelt sich zersetzt in Magnesiumhydrosulfid und Magnesiumhydroxyd.

$$2MgS + 2H^2O = Mg(SH)^2 + Mg(OH)^2$$

Schwefelmagnesium (Magnesiumsulfid) — Wasser — Magnesiumhydrosulfid (Magnesiumsulfhydrat) — Magnesiumhydroxyd

Magnesiumhydrosulfid (Magnesiumsulfhydrat).

$$Mg(SH)^2 = Mg''\begin{cases} S''-H' \\ S''-H' \end{cases} = Mg\begin{cases} SH \\ SH \end{cases}$$

Darstellung. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welchem sich Magnesiumhydroxyd suspendiert befindet, so löst sich Magnesiumhydrosulfid (a). Beim Erhitzen der Lösung zum Sieden entweicht Schwefelwasserstoff und Magnesiumhydroxyd scheidet sich aus (b).

a. $$Mg(OH)^2 + 2H^2S = Mg(SH)^2 + 2H^2O$$

Magnesiumhydroxyd — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Magnesiumhydrosulfid (Magnesiumsulfhydrat) — Wasser

b. $$Mg(SH)^2 + 2H^2O = H^2S + Mg(OH)^2$$

Magnesiumhydrosulfid (Magnesiumsulfhydrat) — Wasser — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Magnesiumhydroxyd

Zink. Zn.

Atomgewicht = 65; einwertig.

Vorkommen. Das Zink findet sich nicht gediegen, es kommt vorzüglich als kohlensaures Zink im Galmei und Zinkspath und als Schwefelzink in der Zinkblende vor.

Gewinnung. 1) Man glüht Galmei (kohlensaures Zink), wobei Kohlensäureanhydrid entweicht und Zinkoxyd zurückbleibt (a). Dieses wird mit Kohle gemengt und stark geglüht; es entweicht Kohlenoxyd und Zink destilliert in die Vorlage (b).

a. $$ZnCO^3 = ZnO + CO^2$$

Kohlensaures Zink (Zinkcarbonat) — Zinkoxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} = \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO}$$

2) Man röstet Zinkblende (Schwefelzink). Durch den Sauerstoff der Luft wird das Zink zu Zinkoxyd, der Schwefel verbrennt zu Schwefligsäureanhydrid. Ein Teil des Schwefels wird zu Schwefelsäure oxydiert, die sich mit dem Zink zu schwefelsaurem Zink vereinigt (a). Wird sehr stark geglüht, so zerfällt letzteres in Zinkoxyd und Schwefelsäureanhydrid, das entweicht (b). Das Zinkoxyd wird mit Kohle der Destillation unterworfen; es entweicht Kohlenoxyd, und Zink destilliert über (c). Etwa noch vorhandenes schwefelsaures Zink wird dabei in Schwefelzink umgewandelt (d).

$$\text{a.}\quad \underset{\substack{\text{Schwefelzink}\\ \text{(Zinksulfid)}}}{4ZnS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{7O^2} = \underset{\text{Zinkoxyd}}{2ZnO} + \underset{\substack{\text{Schwefligsäure-}\\ \text{anhydrid}\\ \text{(Schwefeldioxyd)}}}{2SO^2} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Zink}\\ \text{(Zinksulfat)}}}{2ZnSO^4}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\substack{\text{Schwefelsaures Zink}\\ \text{(Zinksulfat)}}}{ZnSO^4} = \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure-}\\ \text{anhydrid}\\ \text{(Schwefeltrioxyd)}}}{SO^3}$$

c. *Formel siehe oben Nr. 1 b.*

$$\text{d.}\quad \underset{\substack{\text{Schwefelsaures Zink}\\ \text{(Zinksulfat)}}}{ZnSO^4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelzink}\\ \text{(Zinksulfid)}}}{ZnS} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{4CO}$$

Eigenschaften. 1) Das Zink hat eine bläulich weifse Farbe und einen blättrig-krystallinischen Bruch. Wird es erhitzt, so wird es zuerst geschmeidig, sodann bei 200° spröde und bei 1000° verwandelt es sich bei Luftabschlufs in Dampf. An der Luft erhitzt verbrennt es mit glänzendem Lichte zu Zinkoxyd.

$$\underset{\text{Zink}}{Zn^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Zinkoxyd}}{2ZnO}$$

2) In verdünnter Salzsäure löst sich das Zink zu Chlorzink unter Wasserstoffentwicklung (a), ebenso in verdünnter Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zink (b). In heifser konzentrierter Schwefelsäure löst es sich zu schwefelsaurem Zink unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid (c), das aber durch gleichzeitig frei werdenden Wasserstoff in Wasser und Schwefelwasserstoff zerlegt wird (d).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Wasserstoff Nr. 4 b Seite 46.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 4 a.*

$$\text{c.}\quad \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Zink}\\ \text{(Zinksulfat)}}}{ZnSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\substack{\text{Schwefligsäure-}\\ \text{anhydrid}\\ \text{(Schwefeldioxyd)}}}{SO^2}$$

d.	SO^2	$+$	$3H^2$	$=$	H^2S	$+$	$2H^2O$
	Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)		Wasserstoff		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Wasser

3) Zink löst sich in Salpetersäure als salpetersaures Zink, zugleich reduziert der frei werdende Wasserstoff einen Teil Salpetersäure je nach der Konzentration der Säure und je nach der Temperatur zu Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd oder Ammoniak. Ist die Säure sehr verdünnt, so entweicht Stickstoffoxydul (a); bei überschüssiger Salpetersäure wird Ammoniak gebildet, das mit einem anderen Teil Salpetersäure salpetersaures Ammonium bildet (b).

a.	$4Zn$	$+$	$10HNO^3$	$=$	$4Zn(NO^3)^2$	$+$	$5H^2O$	$+$	N^2O
	Zink		Salpetersäure		Salpetersaures Zink (Zinknitrat)		Wasser		Stickstoff-oxydul

b.	$4Zn$	$+$	$10HNO^3$	$=$	$4Zn(NO^3)^2$	$+$	$(NH^4)NO^3$	$+$	$3H^2O$
	Zink		Salpetersäure		Salpetersaures Zink (Zinknitrat)		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)		Wasser

4) Auch in Kalium- und Natriumhydroxyd ist fein verteiltes Zink löslich unter Bildung von Zinkoxydkalium oder -Natrium und Freiwerden von Wasserstoff.

Zn	$+$	$2NaOH$	$=$	$Zn(ONa)^2$	$+$	H^2
Zink		Natriumhydroxyd		Zinkoxydnatrium (Natriumzinkat)		Wasserstoff

5) Zink fällt viele Metalle, wie Cadmium, Blei, Quecksilber, Kupfer, Silber, Arsen aus ihren Salzlösungen. Diese Metalle können sich daher beim Auflösen von Zink in einer Säure nicht lösen, so lange noch Zink ungelöst vorhanden ist.

$2AgNO^3$	$+$	Zn	$=$	$Zn(NO^3)^2$	$+$	Ag^2
Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Zink		Salpetersaures Zink (Zinknitrat)		Silber

Prüfung des Zinks. 1) Wird Zink in Salzsäure gelöst und das sich entwickelnde Wasserstoffgas (a) in eine Lösung von essigsaurem Blei geleitet, so darf keine dunkle Fällung entstehen. War ein Schwefelmetall zugegen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff (b) und dieser scheidet aus essigsaurem Blei schwarzes Schwefelblei aus (c).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Wasserstoff Nr. 4 b Seite 46.*

b.	ZnS	$+$	$2HCl$	$=$	$ZnCl^2$	$+$	H^2S
	Schwefelzink (Zinksulfid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorzink (Zinkchlorid)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoffsulfid)

c. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium carbonicum Nr. 3 b Seite 365.*

2) Enthält das Zink Sauerstoffverbindungen des Arsens, so entwickelt es beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure im Marsh-

schen Apparate Arsenwasserstoffgas (a). Dieses zerfällt, durch eine glühende Röhre geleitet, in Wasserstoff und Arsen, welches sich als Arsenspiegel an die Röhre anlegt (b).

Wird das ausströmende Wasserstoffgas angezündet und die Flamme mit einer Porzellanschale im Dunkeln niedergedrückt, so zeigt sich ein grüner Flammenconus, sobald das Zink mit Phosphor verunreinigt war.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der arsenigen Säure Nr. 5 Seite 165.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Arsenwasserstoffs Nr. 2 Seite 172.*

3) Die saure Lösung des Zinks erleidet durch Schwefelwasserstoff keine Fällung. Eine dunkle Fällung würde Blei oder Kupfer, eine gelbe Cadmium anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum crudum Nr. 5 Seite 93.

4) Wird die Zinklösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und Ammoniak im Ueberschusse zugefügt, so entsteht ein weifser Niederschlag von Schwefelzink (a). Wäre der Niederschlag schmutziggrün, so wäre Eisen zugegen (b).

a. $ZnSO^4 + H^2S + 2NH^3 = ZnS + (NH^4)^2SO^4$

Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Ammoniak	Schwefelzink (Zinksulfid)	Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

b. $FeSO^4 + H^2S + 2NH^3 = FeS + (NH^4)^2SO^4$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Ammoniak	Schwefeleisen (Eisensulfür)	Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

Oesterr. Pharmac. Zincum granulatum.

Darstellung. Käufliches Zink schmelze man in einem Schmelztiegel 1/2 Stunde lang und füge unter fleifsigem Umrühren mit einem Holzstabe einige Stücke Schwefel und Hammeltalg hinzu. Letzterer schützt das Zink vor Oxydation, indem er sich über dem Zink geschmolzen ausbreitet. Der Schwefel verbindet sich mit dem Arsen und anderen fremden Metallen, nicht aber mit Zink zu Schwefelverbindungen, die auf der Oberfläche des Zinks sich ansammeln. Das geschmolzene Zink wird in dünnem Strahle in Wasser gegossen.

Prüfung. Das Zink darf im Marshschen Apparate keine Spur eines Arsenspiegels geben.

Siehe oben bei Prüfung von Zink Nr. 1.

Verbindungen des Zinks mit Sauerstoff.

Zinkoxyd ZnO

Zinkhydroxyd $Zn(OH)^2 = Zn\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$

Zinkoxyd.

ZnO.

Molekulargewicht = 81,2.

Darstellung. 1) Beim Verbrennen des Zinks an der Luft entsteht Zinkoxyd.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Zinks Nr. 1.

2) Wird basisch kohlensaures Zink (siehe dieses) gelinde geglüht, so entweicht Kohlensäureanhydrid und Wasser, und Zinkoxyd bleibt zurück (a). Auch beim Glühen von Zinkhydroxyd wird Zinkoxyd erhalten (b).

a. $2Zn(CO^3).3Zn(OH)^2 = 5ZnO + 2CO^2 + 3H^2O$

Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat) (547); Zinkoxyd (5 . 81,2); Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd); Wasser

b. $Zn(OH)^2 = ZnO + H^2O$

Zinkhydroxyd; Zinkoxyd; Wasser

Deutsche Pharmac. Prüfung von Zincum oxydatum.

1) Weifses, zartes, amorphes, in der Hitze vorübergehend gelbes, in Wasser unlösliches, in verdünnter Essigsäure zu essigsaurem Zink lösliches Pulver.

$ZnO + 2C^2H^4O^2 = Zn(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$

Zinkoxyd; Essigsäure; Essigsaures Zink (Zinkacetat); Wasser

2) Beim Schütteln mit Wasser werde ein Filtrat erhalten, das sich durch salpetersaures Baryum und durch salpetersaures Silber nur opalisierend trübe. Eine stärkere Trübung würde im ersteren Falle schwefelsaure Verbindungen (a), im letzteren Chlorverbindungen (b) anzeigen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum boricum Nr. 4 b Seite 204.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 4 c Seite 205.*

3) In 10 Teilen verdünnter Essigsäure löse es sich ohne Aufbrausen; ein Aufbrausen würde kohlensaure Verbindungen anzeigen (a). Diese Lösung gebe mit überschüssigem Ammoniak eine klare, farblose Flüssigkeit, die Zinkoxydammonium gelöst enthält (b). Eine weifse Trübung würde von Blei herrühren (c), eine rötliche von Eisen (d). Eine blaue Färbung der Flüssigkeit würde Kupfer anzeigen (e).

a. $2ZnCO^3.3Zn(OH)^2 + 10C^2H^4O^2 = 5Zn(C^2H^3O^2)^2 + 2CO^2 + 8H^2O$

Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat); Essigsäure; Essigsaures Zink (Zinkacetat); Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd); Wasser

b. $Zn(C^2H^3O^2)^2 + 4NH^3 + 2H^2O = Zn(ONH^4)^2 + 2(NH^4)C^2H^3O^2$

Essigsaures Zink (Zinkacetat); Ammoniak; Wasser; Zinkoxydammonium (Ammoniumzinkat); Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

c. $Pb(C^2H^3O^2)^2 + 2NH^3 + 2H^2O = Pb(OH)^2 + 2(NH^4)C^2H^3O^2$

Essigsaures Blei (Bleiacetat); Ammoniak; Wasser; Bleihydroxyd; Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)



d.

$Fe^2(C^2H^3O^2)^6$	+	$6NH^3$	+	$6H^2O$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$6(NH^4)C^2H^3O^2$
Essigsaures Eisenoxyd (Ferriacetat)		Ammoniak		Wasser		Eisenhydroxyd		Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

e.

$Cu(C^2H^3O^2)^2$	+	$4NH^3$	+	H^2O	=	$Cu(C^2H^3O^2)^2 . 4NH^3 . H^2O$
Essigsaures Kupfer (Kupferacetat)		Ammoniak		Wasser		Essigsaures Kupfer-Ammoniak (Cuprammoniumacetat)

4) Die ammoniakalische Lösung (Nr. 3) darf weder durch oxalsaures Ammonium, noch durch einfach saures phosphorsaures Natrium getrübt werden. Im ersteren Falle würde sich bei Gegenwart von Kalk oxalsaures Calcium (a), im letzteren bei Gegenwart von Magnesia phosphorsaures Ammonium-Magnesium (b) ausscheiden.

a.

$Ca(C^2H^3O^2)^2$	+	$(NH^4)^2C^2O^4$	+	H^2O	=	$CaC^2O^4 . H^2O$	+	$2(NH^4)C^2H^3O^2$
Essigsaures Calcium (Calciumacetat)		Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat)		Wasser		Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)		Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

b.

$Mg(C^2H^3O^2)^2$	+	Na^2HPO^4	+	NH^3	+	$6H^2O$	=	$Mg(NH^4)PO^4 . 6H^2O$	+	$2NaC^2H^3O^2$
Essigsaures Magnesium (Magnesiumacetat)		Einfach saures phosphors. Natrium (Dinatriumhydrophosphat)		Ammoniak		Wasser		Phosphorsaures Ammonium-Magnesium (Ammonmagnesiumphosphat)		Essigsaures Natrium (Natriumacetat)

5) Wird die ammoniakalische Lösung (Nr. 3) mit Schwefelwasserstoffwasser überschichtet, so entstehe eine rein weifse Fällung von Schwefelzink.

$Zn(ONH^4)^2$	+	H^2S	=	ZnS	+	$2NH^3$	+	$2H^2O$
Zinkoxydammonium (Ammoniumzinkat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelzink (Zinksulfid)		Ammoniak		Wasser

Prüfung von Zincum oxydatum crudum.

1) Weifses, zartes, amorphes, beim Erhitzen vorübergehend gelbes, in Wasser unlösliches Pulver. Es sei in verdünnter Essigsäure zu essigsaurem Zink (a) ohne Aufbrausen löslich. Ein Aufbrausen würde kohlensaures Zink anzeigen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum oxydatum Nr. 1.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 a.*

2) Die essigsaure Lösung werde durch Natronlauge gefällt, indem Zinkhydroxyd sich bildet (a). Dieses ist in überschüssiger Natronlauge zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit löslich unter Bildung von Zinkoxydnatrium (b).

a.

$Zn(C^2H^3O^2)^2$	+	$2NaOH$	=	$Zn(OH)^2$	+	$2NaC^2H^3O^2$
Essigsaures Zink (Zinkacetat)		Natriumhydroxyd		Zinkhydroxyd		Essigsaures Natrium (Natriumacetat)

b.

$Zn(OH)^2$	+	$2NaOH$	=	$Zn(ONa)^2$	+	$2H^2O$
Zinkhydroxyd		Natriumhydroxyd		Zinkoxydnatrium (Natriumzinkat)		Wasser

3) 0,2 gr des Präparats, in 2 gr verdünnter Essigsäure gelöst (a), dürfen nach dem Erkalten durch Jodkalium nicht verändert werden. Ein gelber Niederschlag würde von Blei herrühren (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum oxydatum Nr. 1.*

b.

$Pb(C^2H^3O^2)^2$	+	$2KJ$	=	PbJ^2	+	$2KC^2H^3O^2$
Essigsaures Blei (Bleiacetat)		Jodkalium (Kaliumjodid)		Jodblei (Bleijodid)		Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

Oesterr. Pharmac. Zincum oxydatum.

(Oxydum Zinci. Flores Zinci. Nihilum album. Pompholix.)

Darstellung. 320 gr krystallisiertes kohlensaures Natrium löse man in 1800 gr destillierten Wassers. In die filtrierte, zum Sieden erhitzte Lösung tröpfle man eine Auflösung von 300 gr schwefelsauren Zinks in 900 gr destillierten Wassers zu. Man erhalte die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis der anfänglich gallertartige Niederschlag pulverförmig geworden und sich absetzt. Der Niederschlag, welcher basisch kohlensaures Zink ist (a), werde so lange gewaschen, bis das Filtrat durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird, also kein schwefelsaures Natrium mehr enthält (b), worauf man ihn trocknet. Die getrocknete Masse wird in einem hessischen Tiegel so lange geglüht, als noch eine aus der Mitte herausgenommene Probe basisch kohlensaures Zink enthält und daher mit Säuren noch aufbraust (c).

Es mufs in einem gut verschlossenen Gefäfse aufbewahrt werden, indem es an feuchter Luft Kohlensäureanhydrid und Wasser anzieht und teilweise zu basisch kohlensaurem Zink wird (d).

a. $5(ZnSO^4, 7H^2O)$ + $5(Na^2CO^3 . 10H^2O)$ =
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) (5 . 287); Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (5 . 286)

$2ZnCO^3 . 3Zn(OH)^2$ + $5Na^2SO^4$ + $3CO^2$ + $82H^2O$
Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat) (547); Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat); Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd); Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von unterschwefligsaurem Natrium Nr. 3 Seite 324.*
c. *Formel siehe bei Darstellung von Zincum oxydatum Nr. 2 a.*

d. $5ZnO$ + $2CO^2$ + $3H^2O$ = $2ZnCO^3 . 3Zn(OH)^2$
Zinkoxyd; Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd); Wasser; Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat)

Prüfung. 1) Es sei ein weifses, während dem Glühen gelbliches, in Säuren ohne Aufbrausen lösliches Pulver. Ein Aufbrausen würde basisch kohlensaures Zink anzeigen (a). In Essigsäure sei es vollkommen löslich (b). Ein Rückstand könnte aus schwefelsaurem Baryum, Thon etc. bestehen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum oxydat. (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 a.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 1.*

2) Mit Wasser geschüttelt, soll es eine Flüssigkeit geben, die filtriert beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläfst. Enthält das Präparat schwefelsaures Natrium, so löst sich dieses in Wasser und bleibt beim Verdampfen des Filtrats zurück.

3) Die essigsaure Lösung soll nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak klar bleiben, indem Zinkoxyd-Ammonium in Lösung geht (a). Ist Eisen aufgelöst, so wird Eisenhydroxyd in braunen Flocken gefällt. Auch darf die Lösung nicht bläulich erscheinen. Bei Gegenwart von Kupfer löst sich essigsaures Kupfer-Ammoniak mit blauer Farbe (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum oxydat. (Deutsche Pharm.) Nr. 3 b.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 d.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 3 e.*

Zinkhydroxyd.

$$Zn(OH)^2 = Zn''\left\langle\begin{matrix}O''-H' \\ O''-H'\end{matrix}\right. = Zn\left\{\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\right.$$

Molekulargewicht = 99.

Darstellung. Wird die Lösung eines Zinksalzes mit Ammoniak,

Kali- oder Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein weifser, voluminöser Niederschlag von Zinkhydroxyd aus (a). Dieser ist im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, indem Zinkoxydkalium, -Natrium oder -Ammonium entsteht (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum oxydatum crudum Nr. 2 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b.*

Zinksalze.

Erkennung. 1) Die Zinksalze werden aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, wohl aber essigsaures Zink (a); Schwefelammonium fällt aus neutraler Zinksalzlösung wasserhaltiges Schwefelzink (b), das in Salzsäure löslich ist (c).

a.
$$\underset{\substack{\text{Essigsaures Zink}\\\text{(Zinkacetat)}}}{Zn(C^2H^3O^2)^2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{wasserstoff}\\\text{(Wasserstoff-}\\\text{sulfid)}}}{H^2S} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\substack{\text{Schwefelzink}\\\text{(Zinksulfid)}}}{ZnS, H^2O} + \underset{\text{Essigsäure}}{2C^2H^4O^2}$$

b.
$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Zink}\\\text{(Zinksulfat)}}}{ZnSO^4} + \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\\text{hydrosulfid}\\\text{(Schwefel-}\\\text{ammonium)}}}{2(NH^4)SH} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\substack{\text{Schwefelzink}\\\text{(Zinksulfid)}}}{ZnS, H^2O} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Ammonium}\\\text{(Ammonium-}\\\text{sulfat)}}}{(NH^4)^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{wasserstoff}\\\text{(Wasserstoff-}\\\text{sulfid)}}}{H^2S}$$

c.
$$\underset{\substack{\text{Schwefelzink}\\\text{(Zinksulfid)}}}{ZnS, H^2O} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}\\\text{(Wasserstoff-}\\\text{chlorid)}}}{2HCl} = \underset{\substack{\text{Chlorzink}\\\text{(Zinkchlorid)}}}{ZnCl^2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{wasserstoff}\\\text{(Wasserstoff-}\\\text{sulfid)}}}{H^2S} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) Kalium- und Natriumhydroxyd und Ammoniak fällen aus den Lösungen der Zinksalze Zinkhydroxyd (a), das im Ueberschusse des Fällungsmittels als Zinkoxydkalium, -Natrium oder -Ammonium löslich ist (b). Werden letztere Lösungen gekocht, so scheidet sich Zinkhydroxyd wieder aus (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum oxydatum crudum Nr. 2 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b.*

c.
$$\underset{\substack{\text{Zinkoxydnatrium}\\\text{(Natriumzinkat)}}}{Zn(ONa)^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Zinkhydroxyd}}{Zn(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{hydroxyd}}}{2NaOH}$$

3) Kohlensaures Kalium oder Natrium fällt aus Zinksalzlösungen basisch kohlensaures Zink, dessen Zusammensetzung je nach der

Konzentration, der Temperatur und Mengenverhältnisse der Lösungen verschieden ist, wie $ZnCO^3 . Zn(OH)^2$ oder $2ZnCO^3 . Zn(OH)^2$ oder $2ZnCO^3 . 3Zn(OH)^2 . 4H^2O$ etc. (a). Dieselben Niederschläge werden durch kohlensaures Ammonium erhalten (b); sie sind aber in überschüssigem kohlensaurem Ammonium wieder löslich (c).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Zincum oxydatum (Oesterr. Pharmac.) a.*

b. $6ZnCl^2$ (Chlorzink (Zinkchlorid)) + $4N^3H^{11}C^2O^5$ (Käufliches kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)) + $5H^2O$ (Wasser) =

$3[ZnCO^3 . Zn(OH)^2]$ (Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat)) + $12NH^4Cl$ (Chlorammonium (Ammoniumchlorid)) + $5CO^2$ (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd))

c. $ZnCO^3 . Zn(OH)^2$ (Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat)) + $4N^3H^{11}C^2O^5$ (Käufliches kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)) =

$2[(NH^4)^2Zn(CO^3)^2]$ (Kohlensaures Zink-Ammonium (Ammon-Zinkcarbonat)) + $5CO^2$ (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)) + $8NH^3$ (Ammoniak) + $3H^2O$ (Wasser)

4) Ferrocyankalium erzeugt in den Zinksalzlösungen einen weifsen Niederschlag von Ferrocyanzink.

$K^4Fe(CN)^6$ (Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)) + $2ZnSO^4$ (Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)) = $Zn^2Fe(CN)^6$ (Ferrocyanzink (Zinkferrocyanür)) + $2K^2SO^4$ (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat))

5) Werden Zinksalze mit kohlensaurem Natrium auf Kohle geglüht, so bildet sich auf der Kohle ein weifser, in der Hitze gelber Beschlag von Zinkoxyd (a). Wird dieser mit stark verdünnter salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und in der äufseren Lötrohrflamme geglüht, so wird er grün, indem Zinkoxydkobalt (Rinmannsches Grün) entsteht (b).

a. $ZnSO^4$ (Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)) + Na^2CO^3 (Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)) + $5C$ (Kohlenstoff) =

Na^2S (Schwefelnatrium (Natriumsulfid)) + ZnO (Zinkoxyd) + $6CO$ (Kohlenoxyd)

b. $2ZnO$ (Zinkoxyd) + $2Co(NO^3)^2$ (Salpetersaures Cobaltoxydul (Cobaltonitrat)) = $2CoZnO^2$ (Zinkoxydcobalt (Cobaltzinkat)) + $4NO$ (Stickstoffoxyd) + $3O^2$ (Sauerstoff)

Quantitative Bestimmung von Zink.

1) Man versetzt die Zinksalzlösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und kocht auf. Der Niederschlag von basisch kohlen-

saurem Zink wird abfiltriert (a), gut ausgewaschen, getrocknet und gelinde geglüht, wobei Zinkoxyd zurückbleibt (b), das gewogen wird.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Zincum oxydatum (Oesterr. Pharm.) a.*

b. *Formel siehe bei Darstellung von Zinkoxyd Nr. 2 a.*

Die Berechnung auf Zink geschieht nach folgender Gleichung:

$$\underset{ZnO}{81} : \underset{Zn}{65} = \text{die gefundene Menge Zinkoxyd} : x.$$

2) Man versetzt die Lösung des Zinksalzes mit essigsaurem Ammonium und Essigsäure und fällt durch Schwefelwasserstoff. Die frei werdende Säure wird durch das essigsaure Ammonium gebunden und Essigsäure wird frei. Der gut ausgewaschene Niederschlag von Schwefelzink wird getrocknet und nach Zusatz von etwas Schwefel im Wasserstoffgasstrome geglüht, worauf man das Schwefelzink wägt.

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures Zink}\\\text{(Zinksulfat)}}}{ZnSO^4} + \underset{\substack{\text{Essigsaures Ammonium}\\\text{(Ammoniumacetat)}}}{2(NH^4)C^2H^3O^2} + \underset{\substack{\text{Schwefelwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffsulfid)}}}{H^2S} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} =$$

$$\underset{\substack{\text{Schwefelzink}\\\text{(Zinksulfid)}}}{ZnS . H^2O} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures Ammonium}\\\text{(Ammoniumsulfat)}}}{(NH^4)^2SO^4} + \underset{\text{Essigsäure}}{2C^2H^4O^2}$$

Die Berechnung auf Zink geschieht folgendermaſsen:

$$\underset{ZnS}{97} : \underset{Zn}{65} = \text{die gefundene Menge Schwefelzink} : x.$$

Wichtigere Zinksalze.

Schwefelsaures Zink (Zinksulfat).

$$ZnSO^4 . 7H^2O = S''\begin{cases} O''-O'' \\ O''-O'' \end{cases}Zn'' + 7H^2O =$$

$$SO^2\Big\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Zn + 7H^2O$$

Molekulargewicht = 287.

Darstellung. 1) Man löst Zink in verdünnter Schwefelsäure auf; es bildet sich schwefelsaures Zink und Wasserstoff wird frei (a); wird Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so wird schwefelsaures Zink und Wasser gebildet (b). Die Lösung wird zur Krystallisation verdampft.

$$a.\ \underset{\substack{\text{Zink}\\(65)}}{Zn} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\(98)}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{7H^2O} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures Zink}\\\text{(Zinksulfat)}\\(287)}}{ZnSO^4 . 7H^2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

b. $ZnO + H_2SO_4 + 6H_2O = ZnSO_4 . 7H_2O$
Zinkoxyd (81) — Schwefelsäure (98) — Wasser — Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) (287)

2) Wurde kein reines Zink zum Auflösen in Schwefelsäure benützt, so enthält die Lösung auch schwefelsaure Salze des Eisens, Kupfers, Bleis und Cadmiums, sowie Arsen. Digeriert man die Lösung mit überschüssigem Zink, so fällt dieses Kupfer, Blei, Cadmium und Arsen (a), nicht aber Eisen. (Arsen entweicht zum Teil als Arsenwasserstoff.) Um das Eisen zu entfernen, leitet man in die filtrierte Lösung Chlorgas, wodurch das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid verwandelt wird (b). Wird nun die Flüssigkeit mit Zinkoxyd, das mit Wasser angerieben wurde, versetzt und einige Zeit damit digeriert, so scheidet sich Eisenhydroxyd aus und schwefelsaures Zink und Chlorzink geht in Lösung (c). Das Filtrat wird zur Krystallisation verdampft.

a. $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$
Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat) — Zink — Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Kupfer

$2H_3AsO_3 + 3H_2SO_4 + 3Zn =$
Arsenige Säure — Schwefelsäure — Zink

$3ZnSO_4 + As_2 + 6H_2O$
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Arsen — Wasser

b. $6FeSO_4 + 3Cl_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6$
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Chlor — Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Eisenchlorid (Ferrichlorid)

c. $2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6 + 9ZnO + 9H_2O =$
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Zinkoxyd — Wasser

$3Fe_2(OH)_6 + 6ZnSO_4 + 3ZnCl_2$
Eisenhydroxyd — Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Chlorzink (Zinkchlorid)

Eigenschaften. 1) Das schwefelsaure Zink krystallisiert in farblosen, rhombischen Prismen, die mit den Krystallen des schwefelsauren Magnesiums isomorph sind. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, verliert bei 100° 6 Moleküle Wasser, das siebente aber erst bei 200°. In der Glühhitze wird das wasserfreie Salz zerlegt, indem Schwefelsäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff entweichen und Zinkoxyd zurückbleibt.

$4ZnSO_4 = 4ZnO + 2SO_3 + 2SO_2 + O_2$
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Zinkoxyd — Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Sauerstoff

2) Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle, des Magnesiums und des Ammoniums liefert das schwefelsaure Zink Doppelsalze, wie schwefelsaures Zink-Kalium (Zinkkaliumsulfat) $ZnK^2(SO^4)^2 . 6H^2O$ etc.

3) Wird die Lösung des schwefelsauren Zinks mit Zink oder Zinkoxyd gekocht, so bildet sich basisch schwefelsaures Zink, das sich beim Erkalten ausscheidet.

$ZnSO^4$	+	$3ZnO$	+	$2H^2O$	=	$Zn^4(SO^4)O^3 . 2H^2O$
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Zinkoxyd		Wasser		Basisch schwefelsaures Zink (Basisches Zinksulfat)

Deutsche Pharmac. Prüfung von Zincum sulfuricum.

1) Farblose, an trockener Luft allmählich verwitternde, in 0,6 Teilen Wasser lösliche, in Weingeist aber unlösliche Krystalle. Die wässerige Lösung reagiert sauer und besitzt einen scharfen, ekelhaften Geschmack. Sie gibt mit salpetersaurem Baryum einen weifsen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

$ZnSO^4$	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$Zn(NO^3)^2$
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Zink (Zinknitrat)

2) Die wässerige Lösung wird durch Natronlauge zuerst als Zinkhydroxyd gefällt (a), gibt aber mit einem Ueberschufs derselben eine klare, farblose Flüssigkeit, indem sich Zinkoxydnatrium bildet (b). In dieser Flüssigkeit erzeugt Schwefelwasserstoff aufs neue einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink (c).

a.	$ZnSO^4$	+	$2NaOH$			=	$Zn(OH)^2$	+	Na^2SO^4
	Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Natriumhydroxyd				Zinkhydroxyd		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)
b.	$Zn(OH)^2$	+	$2NaOH$			=	$Zn(ONa)^2$	+	$2H^2O$
	Zinkhydroxyd		Natriumhydroxyd				Zinkoxydnatrium (Natriumzinkat)		Wasser
c.	$Zn(ONa)^2$	+	H^2S	+	H^2O	=	$ZnS . H^2O$	+	$2NaOH$
	Zinkoxydnatrium (Natriumzinkat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Wasser		Schwefelzink (Zinksulfid)		Natriumhydroxyd

3) Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch salpetersaures Silber nicht getrübt werden. Eine Trübung würde von Chlorzink herrühren.

$ZnCl^2$	+	$2AgNO^3$	=	$2AgCl$	+	$Zn(NO^3)^2$
Chlorzink (Zinkchlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Zink (Zinknitrat)

4) Nach dem Erhitzen mit Chlorwasser und Salzsäure darf die wässerige Lösung durch Schwefelcyankalium nicht gerötet werden. Durch Chlor und Salzsäure wird das etwa vorhandene schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid umgewandelt (a) und diese geben mit Schwefelcyankalium eine rote Färbung von Schwefelcyaneisen (b). Auch darf Schwefelwasserstoff die mit Salzsäure und Chlorwasser erhitzte Lösung nicht verändern. Eine gelbe Fällung würde Cadmium (c), eine dunkle Blei oder Kupfer anzeigen.

a. $6FeSO^4 + 3Cl^2 + 6HCl =$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Chlor — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$Fe^2(SO^4)^3 + 2Fe^2Cl^6 + 3H^2SO^4$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Schwefelsäure

b. $Fe^2(SO^4)^3 + 2Fe^2Cl^6 + 18K(CNS) =$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat)

$3Fe^2(CNS)^6 + 12KCl + 3K^2SO^4$

Schwefelcyaneisen (Eisensulfocyanat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

c. $CdSO^4 + H^2S = CdS + H^2SO^4$

Schwefelsaures Cadmium (Cadmiumsulfat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelcadmium (Cadmiumsulfid) — Schwefelsäure

5) 1 gr des Salzes mufs mit 10 ccm Wasser und 5 cmm Ammoniak eine klare Lösung geben, indem sich Zinkoxyd-Ammonium bildet (a). Eine blaue Farbe der Lösung zeigt schwefelsaures Kupfer an, das mit Ammoniak schwefelsaures Kupfer-Ammoniak bildet (b). Eine trübe Lösung würde von Blei herrühren (c). Die ammoniakalische Lösung werde durch einfach saures phosphorsaures Natrium nicht verändert; bei Gegenwart eines Magnesiumsalzes würde sich phosphorsaures Ammonium-Magnesium abscheiden (d). Auch darf überschüssiger Schwefelwasserstoff nur ganz weifses Schwefelzink fällen (e). Eine dunkle Fällung würde Kupfer, Blei oder Eisen anzeigen (f). Die von Schwefelzink abfiltrierte Flüssigkeit hinterlasse nach dem Abdampfen und Glühen keinen Rückstand, sei somit frei von Salzen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle.

a. $ZnSO^4 + 4NH^3 + 2H^2O =$

Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Ammoniak — Wasser

$Zn(ONH^4)^2 + (NH^4)^2SO^4$

Zinkoxydammonium (Ammoniumzinkat) — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

b. $CuSO^4 + 4NH^3 + H^2O = CuSO^4 . 4NH^3 . H^2O$

Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat) — Ammoniak — Wasser — Schwefelsaures Kupfer-Ammoniak (Cuprammoniumsulfat)

c. $PbSO^4 + 2NH^3 + 2H^2O = Pb(OH)^2 + (NH^4)^2SO^4$

Schwefelsaures Blei (Bleisulfat) — Ammoniak — Wasser — Bleihydroxyd — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

d. *Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 1 b Seite 429.*

e. $Zn(ONH^4)^2 + H^2S + H^2O = ZnS . H^2O + 2NH^3 + 2H^2O$

Zinkoxydammonium (Ammoniumzinkat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Wasser — Schwefelzink (Zinksulfid) — Ammoniak — Wasser

f. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs Nr. 9 α Seite 82.*

6) Mit Natronlauge darf das Salz kein Ammoniak entwickeln.

$(NH^4)^2SO^4 + 2NaOH = 2NH^3 + Na^2SO^4 + 2H^2O$

Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Natriumhydroxyd — Ammoniak — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Wasser

7) Die mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzte wässerige Lösung darf mit metallischem Zink und Jodzinkstärke keine blaue Färbung geben. Zink und Schwefelsäure entwickeln Wasserstoff; ist ein salpetersaures Salz zugegen, so wird die Salpetersäure durch die Schwefelsäure frei gemacht, erstere aber durch den Wasserstoff zu salpetriger Säure reduziert (a). Diese macht aus dem Jodzink Jod frei unter Bildung von Stickstoffoxyd und Wasser (b). Das Jod verbindet sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke.

a. $2Zn$ (Zink) + $3H^2SO^4$ (Schwefelsäure) + $2KNO^3$ (Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)) =

$2ZnSO^4$ (Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)) + K^2SO^4 (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)) + $2H^2O$ (Wasser) + $2HNO^2$ (Salpetrige Säure)

b. $2HNO^2$ (Salpetrige Säure) + ZnJ^2 (Jodzink (Zinkjodid)) + H^2SO^4 (Schwefelsäure) =

$ZnSO^4$ (Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)) + $2NO$ (Stickstoffoxyd) + $2H^2O$ (Wasser) + J^2 (Jod)

Oesterr. Pharmac. Zincum sulfuricum.

(Sulfas Zinci. Vitriolum Zinci. Vitriolum album depuratum.)

Darstellung. 250 gr granuliertes Zink löse man bis auf einen kleinen Rest in der nötigen Menge (etwa 2250 gr) verdünnter Schwefelsäure. Es bildet sich schwefelsaures Zink (a) und das ungelöste Zink verhindert die Lösung der fremden Metalle. Um das Eisen zu entfernen, wird die Lösung mit einem Strom Chlorgas gesättigt, dann mehrere Stunden lang wohl bedeckt an einen warmen Ort gestellt. Es wird dadurch das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid verwandelt (b). Man erhitze dann zum Sieden, versetze mit einem Brei aus 10 gr kohlensaurem Zink und der nötigen Menge destillierten Wassers und digeriere unter öfterem Umrühren so lange, bis die Lösung mit Gerbsäure geprüft sich nicht mehr bläut, also kein Eisen mehr gelöst enthält. Das Eisen wird durch das kohlensaure Zink als Eisenhydroxyd gefällt, schwefelsaures Zink und Chlorzink geht in Lösung und Kohlensäureanhydrid entweicht (c). Das Filtrat versetze man mit 30 gr verdünnter Schwefelsäure und verdampfe zur Krystallisation.

a. *Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Zink Nr. 1 a.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b.*

c. $4Fe^2(SO^4)^3$ (Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)) + Fe^2Cl^6 (Eisenchlorid (Ferrichlorid)) + $3[2ZnCO^3 . 3Zn(OH)^2]$ (Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat)) + $6H^2O$ (Wasser) =

$12ZnSO^4$ (Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)) + $3ZnCl^2$ (Chlorzink (Zinkchlorid)) + $5Fe^2(OH)^6$ (Eisenhydroxyd) + $6CO^2$ (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd))

Prüfung. 1) Die prismatischen Krystalle seien farblos, an trockner Luft verwitternd, bei 20° in 2,5 Teilen Wasser löslich.

2) Die wässerige Lösung darf nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure weder durch Schwefelwasserstoffwasser getrübt werden, noch nach Zusatz von Gerbsäure eine tintenblaue Färbung annehmen. Ersteres würde fremde Metalle, letzteres Eisen anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Acid. sulfuric. crud. Nr. 5 Seite 93.

3) Ueberschüssiges Ammoniak darf in der wässerigen Lösung keinen Nieder-

schlag abscheiden, indem sich lösliches Zinkoxydammonium bildet (a). Eine Fällung würde von Blei oder Thonerde herrühren (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum sulfur. (Deutsche Pharmac.) Nr. 5 a.*

b. $Al^2(SO^4)^3 + 6NH^3 + 6H^2O = Al^2(OH)^6 + 3(NH^4)^2SO^4$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Ammoniak — Wasser — Aluminiumhydroxyd — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

Kohlensaures Zink (Zinkcarbonat).

$$ZnCO^3 = O''{=}C^{IV}\begin{matrix}\diagup O'' \diagdown \\ \diagdown O'' \diagup\end{matrix}Zn'' = CO\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Zn$$

Molekulargewicht = 125.

Vorkommen. Das kohlensaure Zink findet sich in der Natur krystallisiert als Zinkspath, derb als Galmei.

Darstellung. Wird schwefelsaures Zink in wässeriger Lösung mit überschüssiger Lösung von saurem kohlensaurem Kalium versetzt, so scheidet sich neutrales kohlensaures Zink mit 3 Molekülen Wasser ab.

$$ZnSO^4 + KHCO^3 + 3H^2O = ZnCO^3.3H^2O + KHSO^4$$

Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat) — Wasser — Kohlensaures Zink (Zinkcarbonat) — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)

Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat).

Darstellung. Beim Fällen eines löslichen Zinksalzes mit kohlensaurem Kalium oder Natrium entsteht je nach der Temperatur, der Konzentration und den Mengenverhältnissen der Lösungen basisch kohlensaures Zink von verschiedener Zusammensetzung, wie:

$ZnCO^3.Zn(OH)^2.2H^2O$
$2ZnCO^3.Zn(OH)^2$
$2ZnCO^3.3Zn(OH)^2.4H^2O$ (a)
$ZnCO^3.Zn^2(OH)^2O$ (b) etc.

Letzteres Salz bildet sich bei Anwendung von verdünnten Lösungen.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Zincum oxydatum (Oesterr. Pharmac.) a.*

b. $3(ZnSO^4.7H^2O) + 3(Na^2CO^3.10H^2O) =$

Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

$$ZnCO^3 . Zn^2(OH)^2O + 3Na^2SO^4 + 2CO^2 + 50H^2O$$

$ZnCO^3 . Zn^2(OH)^2O$	$3Na^2SO^4$	$2CO^2$	$50H^2O$
Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat)	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

Eigenschaften. 1) Das basisch kohlensaure Zink stellt ein weifses, amorphes Pulver dar, das in Wasser nur sehr wenig löslich ist. In Ammoniak (a) und kohlensaurer Ammoniumlösung löst es sich leicht, ebenso in verdünnten Säuren (b).

a. $$2ZnCO^3 . 3Zn(OH)^2 + 10NH^3 + 2H^2O = 5Zn(ONH^4)^2 + 2CO^2$$

$2ZnCO^3 . 3Zn(OH)^2$	$10NH^3$	$2H^2O$	$5Zn(ONH^4)^2$	$2CO^2$
Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat)	Ammoniak	Wasser	Zinkoxyd-Ammonium (Ammoniumzinkat)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

b. $$2ZnCO^3 . 3Zn(OH)^2 + 10HCl = 5ZnCl^2 + 2CO^2 + 8H^2O$$

$2ZnCO^3 . 3Zn(OH)^2$	$10HCl$	$5ZnCl^2$	$2CO^2$	$8H^2O$
Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Chlorzink (Zinkchlorid)	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

2) Beim schwachen Glühen verliert das Salz Wasser und Kohlensäureanhydrid und Zinkoxyd bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Zinkoxyd Nr. 2 a.

Chlorzink (Zinkchlorid).

$$ZnCl^2.$$

Molekulargewicht = 136.

Darstellung. 1) Wasserfrei wird das Chlorzink erhalten durch Glühen eines Gemenges von wasserfreiem schwefelsaurem Zink und Chlornatrium. Chlorzink destilliert über und schwefelsaures Natrium bleibt im Rückstand.

$$ZnSO^4 + 2NaCl = ZnCl^2 + Na^2SO^4$$

$ZnSO^4$	$2NaCl$	$ZnCl^2$	Na^2SO^4
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Chlorzink (Zinkchlorid)	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

2) Wird Zinkoxyd (a) oder basisch kohlensaures Zink (b) in Salzsäure gelöst, so bildet sich Chlorzink und Wasser; im letzteren Falle entweicht Kohlensäureanhydrid. Wird die Lösung bis zur Salzhautbildung eingedampft, so krystallisiert Chlorzink mit 1 Molekül Wasser. Wird die Lösung im Sandbade zur Trockne gebracht, so erhält man wasserfreies Chlorzink.

a. $$ZnO + 2HCl = ZnCl^2 + H^2O$$

ZnO	$2HCl$	$ZnCl^2$	H^2O
Zinkoxyd (81)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5)	Chlorzink (Zinkchlorid) (136)	Wasser

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des basisch kohlensauren Zinks Nr. 1 b.*

3) Man löst Zink in Salzsäure; es bildet sich Chlorzink und Wasserstoff wird frei (a). Wendet man unreines Zink an, so läfst man einen Teil Zink ungelöst; dieses verhindert die Lösung von fremden Metallen, wie Blei, Kupfer, Cadmium, sowie Arsen, indem diese aus ihren Lösungen durch Zink gefällt werden (b). Um etwa vorhandenes Eisen zu entfernen, sättigt man die Lösung mit Chlorgas, wodurch das Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt wird (c). Digeriert man nun die Lösung mit Zinkoxyd, das mit Wasser angerührt wurde, so wird Chlorzink gelöst und Eisenhydroxyd wird gefällt (d). Die filtrierte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert zur Trockne verdampft.

a. $Zn + 2HCl = ZnCl^2 + H^2$

Zink (65) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5) — Chlorzink (Zinkchlorid) (136) — Wasserstoff

b. $CuCl^2 + Zn = ZnCl^2 + Cu$

Kupferchlorid — Zink — Chlorzink (Zinkchlorid) — Kupfer

c. $2FeCl^2 + Cl^2 = Fe^2Cl^6$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Chlor — Eisenchlorid (Ferrichlorid)

d. $Fe^2Cl^6 + 3ZnO + 3H^2O = Fe^2(OH)^6 + 3ZnCl^2$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Zinkoxyd — Wasser — Eisenhydroxyd — Chlorzink (Zinkchlorid)

Eigenschaften. 1) Das wasserfreie Chlorzink stellt ein weifses, krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver dar, das in Wasser unter starker Erhitzung löslich ist; auch in Weingeist ist es löslich. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich stärker erhitzt. Ein kleiner Teil des Chlorzinks verwandelt sich dabei in basisches Chlorzink von wechselnder Zusammensetzung, indem Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wird und Chlor entweicht.

$$4ZnCl^2 + O^2 = 2(ZnCl^2 . ZnO) + 2Cl^2$$

Chlorzink (Zinkchlorid) — Sauerstoff — Basisches Zinkchlorid — Chlor

2) Beim Eindampfen der Chlorzinklösung zur Trockne setzt sich ein Teil des Salzes mit Wasser um in Chlorwasserstoff, der entweicht, und Zinkoxyd, das sich mit Zinkchlorid zu einem basischen Salz vereinigt. Um dieses zu vermeiden, setzt man beim Eindampfen etwas Salzsäure zu.

$$2ZnCl^2 + H^2O = ZnCl^2 . ZnO + 2HCl$$

Chlorzink (Zinkchlorid) — Wasser — Basisches Zinkchlorid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

3) Wird konzentrierte Chlorzinklösung mit Zinkoxyd digeriert, so wird letzteres zu einer plastischen, bald erhärtenden Masse gelöst, indem basisches Oxychlorid von wechselnder Zusammensetzung entsteht.

4) Das Chlorzink entzieht vielen organischen Stoffen Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser und verbindet sich damit. Wird z. B. absoluter Weingeist mit Chlorzink erwärmt, so destilliert Aether.

$2C^2H^5.OH$	+	$ZnCl^2$	=	$(C^2H^5)^2O$	+	$ZnCl^2.H^2O$
Aethylalkohol		Chlorzink (Zinkchlorid)		Aether		Wasserhaltiges Chlorzink (Wasserh. Zinkchlorid)

5) Mit Chlorammonium und Chlorkalium bildet das Chlorzink krystallisierbare Doppelsalze, z. B. $ZnCl^2.2NH^4Cl$. Diese Verbindung, Zinksalmiak genannt, besitzt die Eigenschaften, Eisenoxyd und Kupferoxyd aufzulösen und wird deshalb zum Löten und zum Reinigen eiserner und kupferner Gegenstände benützt.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Zincum chloratum.**

1) Weifses, an der Luft leicht zerfliefsliches Pulver oder weifse Stängelchen, in Weingeist und Wasser leicht löslich, beim Erhitzen schmelzend und in weifsen Dämpfen sich verflüchtigend, wobei ein während des Glühens gelber Rückstand von Zinkoxychlorid bleibt.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chlorzinks Nr. 1.

2) Die wässerige Lösung von saurer Reaktion wird durch Schwefelammonium weifs gefällt, indem Schwefelzink entsteht (a). Sie gibt mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber (b), mit Ammoniak einen weifsen von Zinkhydroxyd (c), das sich in überschüssigem Ammoniak als Zinkoxydammonium wieder auflöst (d).

a.	$ZnCl^2$	+	$2(NH^4)SH$	+	H^2O	=	$ZnS.H^2O$	+	$2NH^4Cl$	+	H^2S
	Chlorzink (Zinkchlorid)		Ammonium-hydrosulfid (Schwefel-ammonium)		Wasser		Schwefelzink (Zinksulfid)		Chlorammonium (Ammonium-chlorid)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)

b.	$ZnCl^2$	+	$2AgNO^3$	=	$2AgCl$	+	$Zn(NO^3)^2$
	Chlorzink (Zinkchlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Zink (Zinknitrat)

c.	$ZnCl^2$	+	$2NH^3$	+	$2H^2O$	=	$Zn(OH)^2$	+	$2NH^4Cl$
	Chlorzink (Zinkchlorid)		Ammoniak		Wasser		Zinkhydroxyd		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

d.	$Zn(OH)^2$	+	$2NH^3$	=	$Zn(ONH^4)^2$
	Zinkhydroxyd		Ammoniak		Zinkoxydammonium (Ammoniumzinkat)

3) Die Lösung in gleichen Teilen Wasser sei klar und farblos. Eine Trübung würde einen Gehalt von Zinkoxychlorid anzeigen, entstanden beim Eindampfen (a). Der bei Zusatz der 3fachen Menge Weingeist entstehende flockige Niederschlag von Zinkoxychlorid mufs auf Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure wieder verschwinden, indem sich Chlorzink bildet (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Chlorzinks Nr. 2.*

b.	$ZnCl^2.ZnO$	+	$2HCl$	=	$2ZnCl^2$	+	H^2O
	Basisches Zinkchlorid (Zinkoxychlorid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorzink (Zinkchlorid)		Wasser

4) Die wässerige Lösung (1 = 10) darf nach Zusatz von Salzsäure weder durch salpetersaures Baryum getrübt, noch durch Schwefelwasserstoffwasser ge-

färbt werden. Bei Gegenwart von schwefelsaurem Zink entstünde durch salpetersaures Baryum ein weifser Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a); Metalle, wie Kupfer, Blei, würden durch Schwefelwasserstoff dunkel, Cadmium, Arsen gelb gefällt werden (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum sulfuricum Nr. 1.*

b. $CuCl^2 + H^2S = CuS + 2HCl$

Kupferchlorid	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Schwefelkupfer (Kupfersulfid)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

5) 1 gr Zinkchlorid mufs mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak eine klare Lösung von Zinkoxydammonium geben (a), in welcher durch überschüssigen Schwefelwasserstoff ein rein weifser Niederschlag von Schwefelzink entsteht (b). Sind Spuren von Cadmium, Blei, Kupfer oder Eisen zugegen, so wäre der Niederschlag gelb bis braun (c). Das Filtrat darf nach dem Abdampfen und Glühen keinen Rückstand hinterlassen, herrührend von Salzen der Alkalimetalle oder alkalischen Erdmetalle.

a. $ZnCl^2 + 4NH^3 + 2H^2O = Zn(ONH^4)^2 + 2NH^4Cl$

Chlorzink (Zinkchlorid)	Ammoniak	Wasser	Zinkoxydammonium (Ammoniumzinkat)	Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum sulfuricum Nr. 5 e.*

c. $FeCl^2 + H^2S + 2NH^3 = FeS + 2NH^4Cl$

Eisenchlorür (Ferrochlorid)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Ammoniak	Schwefeleisen (Eisensulfür)	Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

Oesterr. Pharmac. Zincum chloratum.

(Zincum hydrochloricum. Chloretum zinci. Murias Zinci. Zincum muriaticum.)

Darstellung. 100 gr gekörntes Zink löse man in der nötigen Menge (ungefähr 900 gr) verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit der Vorsicht, etwas Zink ungelöst zu lassen, leite in die abgegossene Flüssigkeit einen Strom Chlorgas, bis sie gesättigt ist, erhitze dann zum Sieden und trage allmählich 1 gr Zinkoxyd ein. Nachdem das Eisenhydroxyd sich abgesetzt, filtriere man durch Asbest, füge noch 3 gr verdünnter Chlorwasserstoffsäure hinzu und verdunste bei gelinder Wärme, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt.

Chemischen Vorgang und Formeln siehe bei Darstellung von Chlorzink Nr. 3.

Prüfung. 1) Es sei weifs, weich, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, zerfliefse an feuchter Luft. Ein unlöslicher Rückstand würde von basischem Zinkchlorid, das sich beim Eindampfen gebildet, herrühren.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Zinkchlorids Nr. 2.

2) Die wässerige Lösung darf nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak keinen Niederschlag abscheiden, indem sich lösliches Zinkoxydammonium bildet (a). Bei Gegenwart von Eisen scheidet sich Eisenhydroxyd ab (b); ist Kupfer zugegen, so entsteht eine blaue Färbung der Lösung, indem sich Kupferchlorid-Ammoniak bildet (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum chloratum (Deutsche Pharm.) Nr. 2 c u. d.*

b. *Formel siehe bei Darstellung von Calcium phosphor. (Oesterr. Pharm.) a Seite 398.*

c. $CuCl^2 + 4NH^3 + H^2O = CuCl^2.4NH^3.H^2O$

Kupferchlorid	Ammoniak	Wasser	Kupferchlorid-Ammoniak (Cuprammoniumchlorid)

Jodzink (Zinkjodid).

ZnJ^2.

Molekulargewicht = 319.

Darstellung. 1) Wird fein gepulvertes Jod, zerkleinertes

Zink und Wasser digeriert, so löst sich Jodzink, das beim Verdampfen der Lösung krystallisiert.

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Jod}}{J^2} = \underset{\substack{\text{Jodzink}\\\text{(Zinkjodid)}}}{ZnJ^2}$$

2) Beim Auflösen von Zinkoxyd in Jodwasserstoffsäure bildet sich Jodzink und Wasser.

$$\underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\substack{\text{Jodwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffjodid)}}}{2HJ} = \underset{\substack{\text{Jodzink}\\\text{(Zinkjodid)}}}{ZnJ^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Eigenschaften. Das Jodzink krystallisiert wasserfrei in kleinen Oktaedern. Es ist sehr hygroskopisch und zieht Sauerstoff aus der Luft an unter Abscheidung von Jod (a). Es besitzt die Eigenschaft, Stärkemehl löslich zu machen und diese Lösung zu konservieren (Liquor Amyli volumetricus). Die Jodzinkstärke dient als Indicator beim Titrieren auf freies Jod, dann zur Prüfung auf freies Chlor und salpetrige Säure, welch' letztere aus dem Jodzink das Jod frei machen (b), das sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke verbindet.

$$\text{a.}\quad \underset{\substack{\text{Jodzink}\\\text{(Zinkjodid)}}}{4ZnJ^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Zinkoxyjodid}}{2(ZnJ^2 . ZnO)} + \underset{\text{Jod}}{2J^2}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\substack{\text{Jodzink}\\\text{(Zinkjodid)}}}{ZnJ^2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} = \underset{\substack{\text{Chlorzink}\\\text{(Zinkchlorid)}}}{ZnCl^2} + \underset{\text{Jod}}{J^2}$$

$$\underset{\substack{\text{Jodzink}\\\text{(Zinkjodid)}}}{ZnJ^2} + \underset{\substack{\text{Salpetrige}\\\text{Säure}}}{4HNO^2} = \underset{\substack{\text{Salpetrigsaures}\\\text{Zink}\\\text{(Zinknitrit)}}}{Zn(NO^2)^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Jod}}{J^2}$$

Cyanzink (Zinkcyanid).

$$Zn(CN)^2 = \begin{matrix} N''' \equiv C^{IV} \\ N''' \equiv C^{IV} \end{matrix} \!\!> Zn''$$

Molekulargewicht = 117.

Darstellung. 1) Versetzt man eine Cyankaliumlösung mit einer Lösung von schwefelsaurem Zink, so bildet sich anfangs ein lösliches Doppelsalz von Cyanzink-Kalium (a). Auf weiteren Zusatz von schwefelsaurem Zink setzt sich das Doppelsalz um in unlösliches Cyanzink und schwefelsaures Kalium (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Zink}\\\text{(Zinksulfat)}}}{ZnSO^4} + \underset{\substack{\text{Cyankalium}\\\text{(Kaliumcyanid)}}}{4K(CN)} = \underset{\substack{\text{Cyanzink-Kalium}\\\text{(Kalium-Zinkcyanid)}}}{Zn(CN)^2 . 2K(CN)} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Kalium}\\\text{(Kaliumsulfat)}}}{K^2SO^4}$$

b. $Zn(CN)^2 . 2K(CN) + ZnSO^4 = 2Zn(CN)^2 + K^2SO^4$

Cyanzink-Kalium (Kalium-Zinkcyanid) | Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) | Cyanzink (Zinkcyanid) | Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

2) Leitet man in eine Lösung von essigsaurem Zink Cyanwasserstoff, so scheidet sich Cyanzink aus und Essigsäure wird frei.

$Zn(C^2H^3O^2)^2 + 2H(CN) = Zn(CN)^2 + 2C^2H^4O^2$

Essigsaures Zink (Zinkacetat) | Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) | Cyanzink (Zinkcyanid) | Essigsäure

Eigenschaften. 1) Das Cyanzink stellt ein amorphes, weifses, geruch- und geschmackloses Pulver dar. In Wasser, Weingeist und Essigsäure ist es unlöslich, löslich in Mineralsäuren unter Cyanwasserstoffentwicklung.

$Zn(CN)^2 + 2HNO^3 = Zn(NO^3)^2 + 2H(CN)$

Cyanzink (Zinkcyanid) | Salpetersäure | Salpetersaures Zink (Zinknitrat) | Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

2) Auch in Natronlauge und Ammoniak ist es löslich, indem sich Zinkoxydnatrium oder -Ammonium und das Doppelsalz Cyanzink-Natrium oder -Ammonium bildet.

$2Zn(CN)^2 + 4NaOH =$

Cyanzink (Zinkcyanid) | Natriumhydroxyd

$Zn(CN)^2 . 2Na(CN) + Zn(ONa)^2 + 2H^2O$

Cyanzink-Natrium (Natrium-Zinkcyanid) | Zinkoxydnatrium (Natriumzinkat) | Wasser

Zink und Schwefel.

Schwefelzink (Zinksulfid).

$ZnS.$

Molekulargewicht = 97.

Vorkommen. Das Schwefelzink findet sich als Mineral, Zinkblende genannt.

Darstellung. 1) Leitet man Schwefelwasserstoffgas über erhitztes Zinkoxyd, so entweicht Wasser und Schwefelzink bleibt zurück.

$ZnO + H^2S = ZnS + H^2O$

Zinkoxyd | Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) | Schwefelzink (Zinksulfid) | Wasser

2) Beim Erhitzen von wasserfreiem schwefelsauren Zink mit Kohle entweicht Kohlenoxyd unter Bildung von Schwefelzink.

$ZnSO^4 + C^4 = ZnS + 4CO$

Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) | Kohlenstoff | Schwefelzink (Zinksulfid) | Kohlenoxyd

3) Leitet man in die Lösung von essigsaurem Zink Schwefelwasserstoff, so fällt weifses Schwefelzink heraus.

Formel siehe bei Erkennung der Zinksalze Nr. 1 a.

4) Wird die neutrale Lösung eines Zinksalzes mit Schwefelammonium versetzt, so scheidet sich wasserhaltiges Schwefelzink ab, das beim Trocknen wasserfrei wird.

Formel siehe bei Erkennung der Zinksalze Nr. 1 b.

Eigenschaften. Das Schwefelzink stellt ein gelblich weifses Pulver dar, das beim Erhitzen an der Luft sich langsam in schwefelsaures Zink und Zinkoxyd verwandelt (a). In verdünnten Mineralsäuren ist es löslich (b), nicht aber in Essigsäure.

a. $4ZnS + 7O^2 = 2ZnSO^4 + 2ZnO + 2SO^2$

Schwefelzink (Zinksulfid) — Sauerstoff — Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) — Zinkoxyd — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

b. *Formel siehe bei Erkennung der Zinksalze Nr. 1 c.*

Cadmium. Cd.

Atomgewicht und Molekulargewicht = 111,6; zweiwertig.

Vorkommen. Das Cadmium findet sich den Zinkerzen beigemengt, so der Zinkblende und dem Galmei. Als Schwefelcadmium findet es sich in dem Mineral Greenockit.

Gewinnung. Wird cadmiumhaltiges Zink destilliert, so geht Cadmium zuerst über. Um es von fremden Metallen zu befreien, wird es in Salzsäure gelöst und die Lösung, welche Chlorcadmium, sowie Chlorzink etc. enthält (a), mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wodurch gelbes Schwefelcadmium gefällt wird, während Zink nicht gefällt wird (b). Das Schwefelcadmium wird in Salzsäure gelöst, wobei sich Chlorcadmium löst und Schwefelwasserstoff entweicht (c), und die Lösung nach Verjagung der Salzsäure mit kohlensaurem Ammonium gefällt; es fällt basisch kohlensaures Cadmium heraus und Chlorammonium ist in Lösung (d). Wird ersteres getrocknet und mit Kohle geglüht, so destilliert reines Cadmium über (e) und Kohlenoxyd und Wasser entweichen.

a. $Cd + 2HCl = CdCl^2 + H^2$

Cadmium — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorcadmium (Cadmiumchlorid) — Wasserstoff

b. $CdCl^2 + H^2S = CdS + 2HCl$

Chlorcadmium (Cadmiumchlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelcadmium (Cadmiumsulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

c. $$CdS + 2HCl = CdCl^2 + H^2S$$

Schwefelcadmium (Cadmiumsulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorcadmium (Cadmiumchlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

d. $$2CdCl^2 + 2\left[(NH^4)HCO^3 + CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\NH^2\end{matrix}\right.\right] + H^2O =$$

Chlorcadmium (Cadmiumchlorid) — Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat) — Wasser

$$CdCO^3.Cd(OH)^2 + 4NH^4Cl + 2NH^3 + 3CO^2$$

Basisch kohlensaures Cadmium (Basisches Cadmiumcarbonat) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Ammoniak — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

e. $$CdCO^3.Cd(OH)^2 + 3C = 2Cd + H^2O + 4CO$$

Basisch kohlensaures Cadmium (Basisches Cadmiumcarbonat) — Kohlenstoff — Cadmium — Wasser — Kohlenoxyd

Eigenschaften. Das Cadmium ist zinnweifs, sehr geschmeidig, weich und dehnbar. An der Luft oxydiert es sich nicht. Erhitzt schmilzt es und läfst sich bei Luftabschlufs destillieren. An der Luft stärker erhitzt, verbrennt es mit brauner Flamme zu Cadmiumoxyd (a). In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Bildung der entsprechenden Salze und Freiwerden von Wasserstoffgas (b und c). In Salpetersäure löst es sich zu salpetersaurem Cadmium und Stickstoffoxyd wird frei (d).

a. $$2Cd + O^2 = 2CdO$$

Cadmium — Sauerstoff — Cadmiumoxyd

b. $$Cd + 2HCl = CdCl^2 + H^2$$

Cadmium — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorcadmium (Cadmiumchlorid) — Wasserstoff

c. $$Cd + H^2SO^4 = CdSO^4 + H^2$$

Cadmium — Schwefelsäure — Schwefelsaures Cadmium (Cadmiumsulfat) — Wasserstoff

d. $$3Cd + 8HNO^3 =$$

Cadmium — Salpetersäure

$$3Cd(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO$$

Salpetersaures Cadmium (Cadmiumnitrat) — Wasser — Stickstoffoxyd

$$O^2 — 2NO^2$$

Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

Cadmium und Sauerstoff.

Cadmiumoxyd CdO

Cadmiumhydroxyd $Cd(OH)^2 = Cd\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

Cadmiumoxyd.

CdO.

Molekulargewicht = 127,6.

Darstellung. Wird Cadmium an der Luft verbrannt, so bildet sich Cadmiumoxyd (a). Wird basisch kohlensaures Cadmium geglüht, so entweicht Wasser und Kohlensäureanhydrid und Cadmiumoxyd bleibt als amorphes dunkelbraunes Pulver zurück (b). Wird salpetersaures Cadmium geglüht, so entweichen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und Sauerstoff und ein krystallinisches blauschwarzes Cadmiumoxyd bleibt zurück (c). Durch Kohle ist das Cadmiumoxyd sehr leicht reduzierbar (d).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Cadmiums a.*

b. $CdCO^3 . Cd(OH)^2 = 2CdO + H^2O + CO^2$

Basisch kohlensaures Cadmium (Basisches Cadmiumcarbonat) — Cadmiumoxyd — Wasser — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

c. $4Cd(NO^3)^2 = 4CdO + 2N^2O^3 + 4NO^2 + 3O^2$

Salpetersaures Cadmium (Cadmiumnitrat) — Cadmiumoxyd — Salpetrigsäureanhydrid — Stickstoffdioxyd — Sauerstoff

d. $CdO + C = Cd + CO$

Cadmiumoxyd — Kohlenstoff — Cadmium — Kohlenoxyd

Cadmiumhydroxyd.

$$Cd(OH)^2 = Cd\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Molekulargewicht = 145,6.

Darstellung. Wird die Lösung eines Cadmiumsalzes mit Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt, so scheidet sich ein weifser Niederschlag von Cadmiumhydroxyd aus.

$$CdSO^4 + 2NaOH = Cd(OH)^2 + Na^2SO^4$$

Schwefelsaures Cadmium (Cadmiumsulfat) — Natriumhydroxyd — Cadmiumhydroxyd — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Cadmiumsalze.

Erkennung. 1) Sowohl die neutralen wie die sauren Salze der Cadmiumsalze werden durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von gelbem Schwefelcadmium gefällt (a), das sich in konzentrierter Salzsäure (b) und kochender Salpetersäure löst, nicht aber in Schwefelammonium und ätzenden Alkalien.

a. $CdSO^4 + H^2S = CdS + H^2SO^4$

$CdSO^4$	H^2S	CdS	H^2SO^4
Schwefelsaures Cadmium (Cadmiumsulfat)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Schwefelcadmium (Cadmiumsulfid)	Schwefelsäure

b. $CdS + 2HCl = CdCl^2 + H^2S$

CdS	$2HCl$	$CdCl^2$	H^2S
Schwefelcadmium (Cadmiumsulfid)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Chlorcadmium (Cadmiumchlorid)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

2) Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugen in den Cadmiumsalzlösungen einen weifsen Niederschlag von Cadmiumhydroxyd, der im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist (a). Auch Ammoniak fällt Cadmiumhydroxyd, löslich in überschüssigem Ammoniak als Cadmiumoxyd-Ammonium (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Cadmiumhydroxyd.*

b. $CdSO^4 + 4NH^3 + 2H^2O = Cd(ONH^4)^2 + (NH^4)^2SO^4$

$CdSO^4$	$4NH^3$	$2H^2O$	$Cd(ONH^4)^2$	$(NH^4)^2SO^4$
Schwefelsaures Cadmium (Cadmiumsulfat)	Ammoniak	Wasser	Cadmiumoxyd-Ammonium	Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

3) Kohlensaures Kalium, Natrium oder Ammonium fällen basisch kohlensaures Cadmium, das je nach der Temperatur der Lösungen und den Mengenverhältnissen mehr oder weniger basisch ist.

Formel siehe bei Darstellung von Cadmium d.

4) Mit kohlensaurem Natrium auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt entsteht ein braunroter Beschlag der Kohle.

Wichtigere Cadmiumsalze sind:

Schwefelsaures Cadmium (Cadmiumsulfat).

$$3CdSO^4 . 8H^2O = 3S'' \begin{cases} O''-O'' \\ O''-O'' \end{cases} Cd'' + 8H^2O =$$

$$3SO^2 \begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix} Cd + 8H^2O.$$

Molekulargewicht = 766,8.

Darstellung. Man löst zerkleinertes Cadmium in verdünnter Schwefelsäure (a). Leichter löst sich dasselbe in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure unter Entwicklung von Stickoxyd, resp. Stickstoffdioxyd (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Cadmiums c.*

b. $Cd^3 + 2HNO^3 + 3H^2SO^4 + 4H^2O =$

Cadmium, Salpetersäure, Schwefelsäure, Wasser

$3CdSO^4 . 8H^2O + 2NO$

Schwefelsaures Cadmium (Cadmiumsulfat), Stickoxyd

$O^2 — 2NO^2$

Sauerstoff der Luft, Stickstoffdioxyd

Chlorcadmium (Cadmiumchlorid).

$CdCl^2 . 2H^2O$.

Molekulargewicht = 218,6.

Darstellung. Wird zerkleinertes Cadmium oder Cadmiumoxyd in Salzsäure gelöst, so entsteht Chlorcadmium, indem im ersten Falle Wasserstoff entweicht (a), im letzteren Wasser gebildet wird (b).

a. $Cd + 2HCl = CdCl^2 + H^2$
Cadmium, Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Chlorcadmium (Cadmiumchlorid), Wasserstoff

b. $CdO + 2HCl = CdCl^2 + H^2O$
Cadmiumoxyd, Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Chlorcadmium (Cadmiumchlorid), Wasser

---

B. Bleigruppe.

Blei Pb, Thallium Tl.

Blei. Pb.

Atomgewicht = 206,9; zwei- und vierwertig.

Vorkommen. Das Blei findet sich hauptsächlich als Schwefelblei im Bleiglanz; ferner als kohlensaures Blei im Weifsbleierz, als phosphorsaures Blei in Verbindung mit Chlorblei als Braun- oder Grünbleierz, als chromsaures Blei im Rotbleierz, als molybdänsaures Blei im Gelbbleierz etc.

Gewinnung. 1) Man schmilzt Bleiglanz (Schwefelblei) mit Eisen zusammen; es bilden sich Schwefelverbindungen des Eisens, die mit einem kleinen Teil Schwefelblei sich zu sogenanntem Bleistein verbinden und zurückbleiben, während metallisches Blei abfliefst.

$$4PbS + 4Fe = 3Pb + \underbrace{Fe^2S + 2FeS + PbS}_{\text{Bleistein}}$$
Schwefelblei (Bleisulfid), Eisen, Blei

2) Man röstet Bleiglanz bis zu einem gewissen Grade, wobei ein Teil durch den Sauerstoff der Luft in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd übergeführt wird und Schwefligsäureanhydrid entweicht, ein anderer Teil Schwefelblei unzersetzt bleibt (a). Wird nun bei Luftabschlufs zum Schmelzen erhitzt, so setzt sich das unzersetzte Schwefelblei sowohl mit dem Bleioxyd (b), wie mit dem schwefelsauren Blei (c) um in metallisches Blei und Schwefligsäureanhydrid.

a.	$6PbS$	+	$7O^2$	=	$2PbO$	+	$2PbSO^4$	+	$2PbS$	+	$2SO^2$
	Schwefelblei (Bleisulfid)		Sauerstoff		Bleioxyd		Schwefelsaures Blei (Bleisulfat)		Schwefelblei (Bleisulfid)		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)

b.	$2PbO$	+	PbS	=	$3Pb$	+	SO^2
	Bleioxyd		Schwefelblei (Bleisulfid)		Blei		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)

c.	$PbSO^4$	+	PbS	=	$2Pb$	+	$2SO^2$
	Schwefelsaures Blei (Bleisulfat)		Schwefelblei (Bleisulfid)		Blei		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)

3) Reines Blei wird erhalten durch Glühen von Bleioxyd mit Kohle (a) oder von oxalsaurem Blei mit Kohle (b) oder von schwefelsaurem Blei mit einem Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohle, im letzteren Falle unter Bildung von Schwefelkalium und Freiwerden von Kohlenoxyd (c).

a.	$2PbO$	+	$2C$	=	$2Pb$	+	$2CO$
	Bleioxyd		Kohlenstoff		Blei		Kohlenoxyd

b.	$2PbC^2O^4$	+	$2C$	=	$2Pb$	+	$4CO$	+	$2CO^2$
	Oxalsaures Blei (Bleioxalat)		Kohlenstoff		Blei		Kohlenoxyd		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

c.	$PbSO^4$	+	K^2CO^3	+	$6C$	=	Pb	+	K^2S	+	$7CO$
	Schwefelsaures Blei (Bleisulfat)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlenstoff		Blei		Schwefelkalium (Kaliumsulfid)		Kohlenoxyd

Eigenschaften. 1) Das Blei ist ein bläulich graues, stark glänzendes, sehr weiches, dehnbares Metall, das sich an feuchter Luft mit einer grauen Schichte von Bleisuboxyd überzieht (a). Längere Zeit bei Luftzutritt geschmolzen verwandelt es sich in Bleioxyd (b).

a.	$4Pb$	+	O^2	=	$2Pb^2O$
	Blei		Sauerstoff		Bleisuboxyd

b.	$2Pb$	+	O^2	=	$2PbO$
	Blei		Sauerstoff		Bleioxyd

2) Von lufthaltigem Wasser wird es allmählich in Bleihydroxyd verwandelt, das sich teilweise in Wasser löst (a). Die Gegenwart gewisser Salze im Wasser verhindert diesen Prozefs. Durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft bildet sich auch basisch kohlensaures Blei (b).

a.	$2Pb$	+	$2H^2O$	+	O^2	=	$2Pb(OH)^2$
	Blei		Wasser		Sauerstoff		Bleihydroxyd

b.	$2Pb$	+	CO^2	+	H^2O	+	O^2	=	$PbCO^3 . Pb(OH)^2$
	Blei		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser		Sauerstoff		Basisch kohlensaures Blei (Basisches Bleicarbonat)

3) Von Schwefelsäure und Salzsäure wird das Blei nur wenig angegriffen. In verdünnter Salpetersäure löst es sich unter Freiwerden von Stickoxyd, das als Stickstoffdioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Blei}\\(3\,.\,206{,}9)}}{3\,Pb} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\(8\,.\,63)}}{8\,HNO^3} =$$

$$\underset{\substack{\text{Salpetersaures Blei}\\(\text{Bleinitrat})\\(3\,.\,330{,}9)}}{3\,Pb(NO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO}$$

$$\underset{\substack{\text{Sauerstoff}\\\text{der Luft}}}{O^2} - \underset{\substack{\text{Stickstoff-}\\\text{dioxyd}}}{2\,NO^2}$$

4) Von Essigsäure wird das Blei bei Gegenwart von Luft zu essigsaurem Blei gelöst.

$$\underset{\text{Blei}}{2\,Pb} + \underset{\text{Essigsäure}}{4\,C^2H^4O^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\substack{\text{Essigsaures Blei}\\(\text{Bleiacetat})}}{2\,Pb(C^2H^3O^2)^2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff.

Bleisuboxyd	Pb^2O	
Bleioxyd	PbO	
Bleihydroxyd	$Pb(OH)^2$	$= Pb\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$
Bleisesquioxyd	Pb^2O^3	$= \begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}O$
Bleisuperoxyd	PbO^2.	

Aufserdem ist noch eine Sauerstoffverbindung von nicht constanter Zusammensetzung bekannt, die Mennige, deren Formel annähernd Pb^3O^4 ist.

Bleisuboxyd.

$$Pb^2O = \begin{matrix}Pb''\\|\\Pb''\end{matrix}\!\!>O''$$

Darstellung. Erhitzt man oxalsaures Blei bei Luftabschlufs nicht über 300°, so entweicht Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd und Bleisuboxyd bleibt zurück. Es ist auch ein Bestandteil des grauen Ueberzugs, welchen das Blei beim Liegen an der Luft erhält.

$$\underset{\substack{\text{Oxalsaures Blei}\\(\text{Bleioxalat})}}{2\,PbC^2O^4} = \underset{\text{Bleisuboxyd}}{Pb^2O} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\(\text{Kohlendioxyd})}}{3\,CO^2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO}$$

Eigenschaften. 1) Das Bleisuboxyd stellt ein schwarzes, mattes Pulver dar, das sich mit Wasser befeuchtet an der Luft in Bleihydroxyd verwandelt.

$$2Pb_2O + 4H_2O + O_2 = 4Pb(OH)_2$$
Bleisuboxyd, Wasser, Sauerstoff, Bleihydroxyd

2) Beim Erhitzen an der Luft geht es in Bleioxyd über.

$$2Pb_2O + O_2 = 4PbO$$
Bleisuboxyd, Sauerstoff, Bleioxyd

3) Mit einer Säure behandelt gibt es ein Bleisalz unter Abscheidung von metallischem Blei.

$$Pb_2O + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + Pb + H_2O$$
Bleisuboxyd, Salpetersäure, Salpetersaures Blei (Bleinitrat), Blei, Wasser

Bleioxyd.

PbO.

Molekulargewicht = 222,9.

Darstellung. 1) Um aus silberhaltigem Blei das Silber zu gewinnen, wird dasselbe in einem Flammenofen erhitzt, wobei das Blei zu Bleioxyd wird und geschmolzen abfliefst, während Silber unoxydiert zurückbleibt. Das so gewonnene Bleioxyd führt den Namen Bleiglätte.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Bleies Nr. 1 b.

2) Wird basisch kohlensaures Blei (Bleiweifs) oder salpetersaures Blei geglüht, so bleibt Bleioxyd zurück, während im ersteren Falle Kohlensäureanhydrid und Wasser (a), im letzteren Stickstoffdioxyd und Sauerstoff (b) entweichen. Dieses Bleioxyd führt den Namen Massicot.

a. $$2PbCO_3 . Pb(OH)_2 = 3PbO + 2CO_2 + H_2O$$
Basisch kohlensaures Blei (Basisches Bleicarbonat) (774,7), Bleioxyd (3 . 222,9), Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) (2 . 44), Wasser (18)

b. $$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$
Salpetersaures Blei (Bleinitrat), Bleioxyd, Stickstoffdioxyd, Sauerstoff

Eigenschaften. 1) Das Bleioxyd ist ein gelbes oder gelbrotes, beim Erhitzen vorübergehend braunrotes, schweres Pulver, das beim stärkeren Erhitzen schmilzt und beim Erkalten zu einer schuppig krystallinischen Masse erstarrt. In Wasser ist es wenig löslich und erteilt demselben eine alkalische Reaktion. Wird Bleioxyd auf Kohle erhitzt, so wird es zu Metall reduziert und Kohlenoxyd entweicht.

Formel siehe bei Darstellung von Blei Nr. 3 a.

2) In Essigsäure und Salpetersäure ist es leicht löslich zu den entsprechenden Salzen (a); auch löst es sich in Kalium- und Natriumhydroxyd unter Bildung von Bleioxyd-Kalium oder -Natrium (b).

a. $$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$
Bleioxyd, Salpetersäure, Salpetersaures Blei (Bleinitrat), Wasser

b. $PbO + 2NaOH = Pb(ONa)^2 + H^2O$

Bleioxyd — Natriumhydroxyd — Bleioxydnatrium — Wasser

3) Aus der Luft zieht das Bleioxyd begierig Wasser und Kohlensäureanhydrid an und verwandelt sich in basisch kohlensaures Blei.

$3PbO + 2CO^2 + H^2O = 2PbCO^3 . Pb(OH)^2$

Bleioxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Basisch kohlensaures Blei (Basisches Bleicarbonat)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Lithargyrum (Bleioxyd).**

1) Gelbliches oder rötlichgelbes Pulver von 9,25 spez. Gew., unlöslich in Wasser, löslich aber in verdünnter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit (a). Diese Lösung erzeugt mit Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei (b) und mit Schwefelsäure einen weifsen von schwefelsaurem Blei (c); letzterer ist in Natronlauge löslich, indem sich Bleioxydnatrium und schwefelsaures Natrium bildet (d).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Bleioxyds Nr. 2 a.*

b. $Pb(NO^3)^2 + H^2S = PbS + 2HNO^3$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Salpetersäure

c. $Pb(NO^3)^2 + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2HNO^3$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Blei (Bleisulfat) — Salpetersäure

d. $PbSO^4 + 4NaOH = Pb(ONa)^2 + Na^2SO^4 + 2H^2O$

Schwefelsaures Blei (Bleisulfat) — Natriumhydroxyd — Bleioxydnatrium — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Wasser

2) Der Glühverlust darf höchstens 2 Prozent betragen, 10 Prozent basisch kohlensaures Blei entsprechend, welch' letzteres beim Glühen Kohlensäureanhydrid und Wasser verliert.

Formel siehe bei Darstellung von Bleioxyd Nr. 2 a.

1 Molekül basisch kohlensaures Blei (= 774,7 Teile) liefert beim Glühen 3 Moleküle Bleioxyd (= 3 . 222,9 = 668,7 Teile) verliert somit 106 Teile an Kohlensäureanhydrid und Wasser. 2 Prozent Gewichtsverlust beim Glühen von Bleiglätte entsprechen daher:

106 : 774,7 = 2 : x; x = 14,61 Prozent basisch kohlensaures Blei (nicht 10 Prozent, wie die Pharmacopoe angibt).

3) Die Lösung in Salpetersäure mufs nach Ausfällen des Bleis durch Schwefelsäure (a) ein Filtrat geben, welches nach Uebersättigen mit Ammoniak nur bläulich gefärbt wird und nur Spuren eines rotgelben Niederschlags zeigt. Eine starke blaue Färbung würde Kupfer andeuten, indem sich salpetersaures Kupfer-Ammoniak bildet (b). Ein rotgelber Niederschlag würde von Eisen herrühren (c).

a. *Formel siehe oben Nr. 1 c.*

b. $Cu(NO^3)^2 + 4NH^3 + Cu(NO^3)^2 . 4NH^3$

Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat) — Ammoniak — Salpetersaures Kupfer-Ammoniak (Cuprammoniumnitrat)

c. $Fe^2(NO^3)^6 + 6NH^3 + 6H^2O = Fe^2(OH)^6 + 6(NH^4)NO^3$

Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat) — Ammoniak — Wasser — Eisenhydroxyd — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

4) Werden 5 gr Bleiglätte mit 5 gr Wasser geschüttelt, dann mit 20 ccm Essigsäure einige Minuten hindurch gekocht und nach dem Erkalten filtriert, so darf der gut ausgewaschene und getrocknete Filterrückstand nicht mehr als 0,05 gr betragen. Das Bleioxyd löst sich nämlich als essigsaures Blei und metallisches Blei bleibt zurück.

$PbO + 2C^2H^4O^2 = Pb(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$

Bleioxyd — Essigsäure — Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Wasser

Oesterr. Pharmac. Plumbum oxydatum.
(Lithargyrum.)

Prüfung. 1) Stellt eine gelbrötliche, schuppige Masse dar, die sich in verdünnter Salpetersäure vollständig lösen soll zu salpetersaurem Blei (a). Enthält das Bleioxyd Mennige beigemengt, so bleibt Bleisuperoxyd im Rückstand (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Bleioxyds Nr. 2 a.*

b. $Pb^3O^4 + 4HNO^3 = 2Pb(NO^3)^2 + PbO^2 + 2H^2O$

Mennige — Salpetersäure — Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Bleisuperoxyd — Wasser

2) Mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, soll es eine Flüssigkeit geben, die filtriert mit überschüssigem Ammoniak sich weder blau färbt, noch einen rotbraunen Niederschlag absetzt. Enthält das Präparat Kupferoxyd oder Eisenoxyd, so lösen sich diese beim Schütteln mit Schwefelsäure zu schwefelsauren Salzen (a). Ammoniak erzeugt bei Gegenwart von Kupfer eine blaue Färbung von schwefelsaurem Kupfer-Ammoniak (b), bei Anwesenheit von Eisen einen rostfarbenen Niederschlag von Eisenhydroxyd (c).

a. $CuO + Fe^2O^3 + 4H^2SO^4 =$

Kupferoxyd — Eisenoxyd — Schwefelsäure

$CuSO^4 + Fe^2(SO^4)^3 + 4H^2O$

Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat) — Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum sulfuricum Nr. 5 b Seite 455.*

c. $Fe^2(SO^4)^3 + 6NH^3 + 6H^2O = Fe^2(OH)^6 + 3(NH^4)^2SO^4$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Ammoniak — Wasser — Eisenhydroxyd — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

Bleihydroxyd.

$$Pb(OH)^2 = Pb''\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \end{cases} = Pb\begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix}$$

Molekulargewicht = 240,9.

Darstellung. Wird die Lösung eines Bleisalzes mit Kali- oder Natronlauge versetzt, so scheidet sich Bleihydroxyd aus.

$Pb(NO^3)^2 + 2NaOH = Pb(OH)^2 + 2NaNO^3$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Natriumhydroxyd — Bleihydroxyd — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Eigenschaften. 1) Das Bleihydroxyd stellt ein weifses Pulver dar, das in Kali- und Natronlauge unter Bildung von Bleioxyd-Kalium oder -Natrium löslich ist; in Ammoniak ist es nicht löslich.

$$\underset{\text{Bleihydroxyd}}{Pb(OH)^2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} = \underset{\text{Bleioxydnatrium}}{Pb(ONa)^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

2) Beim Erhitzen verliert es Wasser und Bleioxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Bleihydroxyd}}{Pb(OH)^2} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

3) Mit Säuren vereinigt es sich zu Salzen.

$$\underset{\text{Bleihydroxyd}}{Pb(OH)^2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} = \underset{\text{Salpetersaures Blei (Bleinitrat)}}{Pb(NO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Bleisesquioxyd.

$$Pb^2O^3 = \begin{matrix} Pb'' - O'' \\ | \\ Pb'' - O'' \end{matrix} \!\!> O'' = \begin{matrix} Pb \\ Pb \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\} O$$

Darstellung. Wird eine Lösung von Bleioxyd-Natrium mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium versetzt, so scheidet sich Bleisesquioxyd aus, und Chlornatrium und Natriumhydroxyd ist in Lösung.

$$\underset{\text{Bleioxydnatrium}}{2Pb(ONa)^2} + \underset{\text{Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit)}}{NaClO} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} =$$

$$\underset{\text{Bleisesquioxyd}}{Pb^2O^3} + \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{NaCl} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{4NaOH}$$

Eigenschaften. Das Bleisesquioxyd ist ein rötlich-gelbes Pulver, das mit einer sauerstoffhaltigen Säure (Oxysäure) ein Bleisalz und Bleisuperoxyd bildet.

$$\underset{\text{Bleisesquioxyd}}{Pb^2O^3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} = \underset{\text{Salpetersaures Blei (Bleinitrat)}}{Pb(NO^3)^2} + \underset{\text{Bleisuperoxyd}}{PbO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Bleisuperoxyd (Bleidioxyd).

$$PbO^2 = Pb''\!\!<\begin{matrix} O'' \\ | \\ O'' \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 238,9.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Mineral, das den Namen Schwerbleierz führt.

Darstellung. 1) Behandelt man Mennige (Bleitetroxyd) mit Salpetersäure, so löst sich salpetersaures Blei und Bleisuperoxyd scheidet sich ab.

Pb^3O^4	+	$4HNO^3$	=	PbO^2	+	$2Pb(NO^3)^2$	+	$2H^2O$
Bleitetroxyd		Salpetersäure		Bleisuperoxyd (Bleidioxyd)		Salpetersaures Blei (Bleinitrat)		Wasser

2) Versetzt man eine Auflösung von essigsaurem Blei mit kohlensaurem Natrium, so wird kohlensaures Blei gefällt und essigsaures Natrium ist in Lösung (a). Leitet man nun Chlorgas ein, so wird alles kohlensaure Blei in Bleisuperoxyd verwandelt und Kohlensäureanhydrid entweicht (b).

a. $Pb(C^2H^3O^2)^2$	+	Na^2CO^3	=	$PbCO^3$	+	$2NaC^2H^3O^2$
Essigsaures Blei (Bleiacetat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlensaures Blei (Bleicarbonat)		Essigsaures Natrium (Natriumacetat)

b. $PbCO^3$	+	$2NaC^2H^3O^2$	+	Cl^2	+	H^2O	=
Kohlensaures Blei (Bleicarbonat)		Essigsaures Natrium (Natriumacetat)		Chlor		Wasser	

PbO^2	+	$2NaCl$	+	$2C^2H^4O^2$	+	CO^2
Bleisuperoxyd		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Essigsäure		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

3) Schmilzt man Bleioxyd mit chlorsaurem Kalium zusammen und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt Bleisuperoxyd zurück und Chlorkalium ist in Lösung.

$3PbO$	+	$KClO^3$	=	$3PbO^2$	+	KCl
Bleioxyd		Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)		Bleisuperoxyd		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Eigenschaften. 1) Das Bleisuperoxyd stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches beim Erhitzen Sauerstoff abgibt, weshalb es auf viele Körper in der Hitze oxydierend wirkt.

$2PbO^2$	=	$2PbO$	+	O^2
Bleisuperoxyd		Bleioxyd		Sauerstoff

2) Mit Salzsäure erwärmt entwickelt es Chlor unter Bildung von Chlorblei.

PbO^2	+	$4HCl$	=	$PbCl^2$	+	Cl^2	+	$2H^2O$
Bleisuperoxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorblei (Bleichlorid)		Chlor		Wasser

3) Schwefligsäureanhydrid absorbiert es, damit schwefelsaures Blei bildend; es wird deshalb benützt, Schwefligsäureanhydrid aus einem Gasgemenge zu entfernen.

PbO^2	+	SO^2	=	$PbSO^4$
Bleisuperoxyd		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Schwefelsaures Blei (Bleisulfat)

4) Gegen starke Basen verhält es sich wie ein Säureanhydrid und verbindet sich mit denselben zu salzartigen Verbindungen, weshalb es auch Bleisäure heifst. Wird Bleisuperoxyd z. B. mit Kalilauge gekocht, so löst sich bleisaures Kalium; beim Verdampfen der Lösung im Vacuum krystallisiert es.

$$PbO^2 + 2KOH = K^2PbO^3 + H^2O$$

Bleisuperoxyd, Kaliumhydroxyd, Bleisaures Kalium (Kaliumplumbat), Wasser

Mennige (Bleitetroxyd).

Die Zusammensetzung ist keine constante; sie entspricht annähernd der Formel Pb^3O^4.

Darstellung. 1) Man erhitzt gelbes, nicht geschmolzenes Bleioxyd längere Zeit auf 300 bis 400°.

$$6PbO + O^2 = 2Pb^3O^4$$

Bleioxyd, Sauerstoff, Bleitetroxyd (Mennige)

2) Wird Bleioxyd mit salpetersaurem Natrium bis zur dunklen Rotglut erhitzt, so entsteht Mennige und salpetrigsaures Natrium, das durch Behandeln des Glührückstandes mit Wasser entfernt wird.

$$3PbO + NaNO^3 = Pb^3O^4 + NaNO^2$$

Bleioxyd, Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat), Bleitetroxyd (Mennige), Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit)

3) Wird schwefelsaures Blei mit salpetersaurem und kohlensaurem Natrium stark geglüht, so entsteht Mennige neben schwefelsaurem und salpetrigsaurem Natrium.

$$3PbSO^4 + NaNO^3 + 3Na^2CO^3 =$$

Schwefelsaures Blei (Bleisulfat), Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat), Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

$$Pb^3O^4 + 3Na^2SO^4 + NaNO^2 + 3CO^2$$

Bleitetroxyd (Mennige), Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat), Salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit), Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Eigenschaften. 1) Die Mennige stellt ein scharlachrotes, schweres Pulver dar, das beim starken Glühen sich in Bleioxyd und Sauerstoff zerlegt.

$$2Pb^3O^4 = 6PbO + O^2$$

Bleitetroxyd (Mennige), Bleioxyd, Sauerstoff

2) Mit Salpetersäure erwärmt löst sich salpetersaures Blei und Bleisuperoxyd bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Bleisuperoxyd Nr. 1.

3) Mit wenig Salzsäure behandelt entsteht ein Gemenge von Bleisuperoxyd und Chlorblei (a), mit einer gröfseren Menge Salzsäure erwärmt entsteht Chlorblei und Chlor wird frei (b).

a.	Pb^3O^4	+	$4HCl$	=	$2PbCl^2$	+	PbO^2	+	$2H^2O$
	Bleitetroxyd (Mennige)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorblei (Bleichlorid)		Bleisuperoxyd		Wasser
b.	Pb^3O^4	+	$8HCl$	=	$3PbCl^2$	+	Cl^2	+	$4H^2O$
	Bleitetroxyd (Mennige)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorblei (Bleichlorid)		Chlor		Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von Minium.

1) **Rotes**, in Wasser unlösliches Pulver. Spez. Gew.: 9,0. Mit Salzsäure bildet die Mennige unter Entwicklung von Chlor weifses, krystallinisches Chlorblei.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Mennige Nr. 3 b.

2) Werden 5 gr Mennige in 10 gr Salpetersäure und 10 gr Wasser mit Hilfe von 1 gr Zucker gelöst, so darf nur ein geringer, nicht über 0,5 gr betragender Rückstand bleiben. Der Zucker wirkt reduzierend auf das durch die Salpetersäure abgeschiedene Bleisuperoxyd (a), es entsteht Bleioxyd, das sich in der Salpetersäure zu salpetersaurem Blei löst (b). Ein gröfserer Rückstand würde fremde Beimengungen anzeigen.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Bleisuperoxyd Nr. 1.*
b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Bleioxyds Nr. 2 a.*

Oesterr. Pharmac. Plumbum hyperoxydatum rubrum.
(Minium.)

Prüfung. Die Mennige soll sich in verdünnter Salpetersäure nach Hinzufügen von heifsem Wasser und Oxalsäure fast vollständig lösen. Die Oxalsäure reduziert das durch die Salpetersäure abgeschiedene Bleisuperoxyd (a) zu Bleioxyd unter Bildung von Kohlensäureanhydrid und Wasser (b) und das Bleioxyd löst sich in Salpetersäure auf (c). Fremde Beimengungen (Ziegelmehl, Ocker etc.) bleiben zurück.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Bleisuperoxyd Nr. 1.*

PbO^2	+	$C^2H^2O^4$	=	PbO	+	$2CO^2$	+	H^2O
Bleisuperoxyd		Oxalsäure		Bleioxyd		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Bleioxyds Nr. 2 a.*

Bleisalze.

Erkennung. 1) Aus den Lösungen der Bleisalze fällt Schwefelwasserstoff (a) und Schwefelammonium (b) schwarzes Schwefelblei, das unlöslich in Natronlauge, löslich in erwärmter verdünnter Salpetersäure ist unter Abscheidung von Schwefel und Freiwerden von Salpetrigsäure anhydrid (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Lithargyrum Nr. 1 b.*

b. $Pb(NO^3)^2 + 2(NH^4)SH =$
Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)

$PbS + 2(NH^4)NO^3 + H^2S$
Schwefelblei (Bleisulfid) — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

c. $2PbS + 6HNO^3 =$
Schwefelblei (Bleisulfid) — Salpetersäure

$2Pb(NO^3)^2 + S^2 + 3H^2O + N^2O^3$
Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Schwefel — Wasser — Salpetrigsäureanhydrid

2) Kali- und Natronlauge fällen weifses Bleihydroxyd (a), das sich im Ueberschusse des Fällungsmittels als Bleioxyd-Kalium oder -Natrium auflöst (b). Ammoniak fällt weifses basisches Salz (c), das unlöslich in Ammoniak ist.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Bleihydroxyd.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Bleihydroxyds Nr. 1.*

c. $2[Pb(NO^3)^2] + 3NH^3 + 3H^2O =$
Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Ammoniak — Wasser

$Pb^2(NO^3)(OH)^3 + 3(NH^4)NO^3$
Basisch salpetersaures Blei (Basisches Bleinitrat) — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

3) Kohlensaure Alkalien fällen weifses basisch kohlensaures Blei, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Der Niederschlag besitzt je nach der Temperatur bei der Fällung eine verschiedene Zusammensetzung.

$3Pb(NO^3)^2 + 3Na^2CO^3 + H^2O =$
Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Wasser

$2PbCO^3 . Pb(OH)^2 + 6NaNO^3 + CO^2$
Basisch kohlensaures Blei (Basisches Bleicarbonat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

4) Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus konzentrierten Bleisalzlösungen weifses Chlorblei, das in einer gröfseren Menge Wasser löslich ist.

$Pb(NO^3)^2 + 2NaCl = PbCl^2 + 2NaNO^3$
Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Chlorblei (Bleichlorid) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

5) Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen aus den Bleisalzlösungen schwefelsaures Blei (a), das in Kali- und Natronlauge löslich ist (b).

a. $Pb(NO^3)^2 + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2HNO^3$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Blei (Bleisulfat) — Salpetersäure

b. $PbSO^4 + 4NaOH = Pb(ONa)^2 + Na^2SO^4 + 2H^2O$

Schwefelsaures Blei (Bleisulfat) — Natriumhydroxyd — Bleioxydnatrium — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Wasser

6) Chromsaures Kalium (a) und dichromsaures Kalium (b) fällen gelbes chromsaures Blei, das in Kali- und Natronlauge löslich ist (c).

a. $Pb(NO^3)^2 + K^2CrO^4 = PbCrO^4 + 2KNO^3$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Chromsaures Kalium (Kaliumchromat) — Chromsaures Blei (Bleichromat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

b. $2Pb(NO^3)^2 + K^2Cr^2O^7 + H^2O =$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) — Wasser

$2PbCrO^4 + 2KNO^3 + 2HNO^3$

Chromsaures Blei (Bleichromat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Salpetersäure

c. $PbCrO^4 + 4NaOH = Pb(ONa)^2 + Na^2CrO^4 + 2H^2O$

Chromsaures Blei (Bleichromat) — Natriumhydroxyd — Bleioxydnatrium — Chromsaures Natrium (Natriumchromat) — Wasser

7) Jodkalium erzeugt einen gelben Niederschlag von Jodblei.

$Pb(NO^3)^2 + 2KJ = PbJ^2 + 2KNO^3$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Jodkalium (Kaliumjodid) — Jodblei (Bleijodid) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

8) Aus Bleisalzlösungen wird das Blei durch metallisches Eisen, Zink oder Zinn krystallinisch ausgeschieden.

$Pb(NO^3)^2 + Zn = Zn(NO^3)^2 + Pb$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Zink — Salpetersaures Zink (Zinknitrat) — Blei

9) Werden Bleisalze, mit kohlensaurem Natrium gemengt, auf Kohle mittels der reduzierenden Lötrohrflamme erhitzt, so erhält man ein dehnbares Bleikorn und auf der Kohle einen gelben Beschlag von Bleioxyd.

Quantitative Bestimmung des Bleis.

Die Lösung des Bleisalzes wird mit verdünnter reiner Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt, ein gleiches Volumen Weingeist zugesetzt, der Niederschlag von schwefelsaurem Blei nach dem Absetzen abfiltriert, mit Wasser und Weingeist ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Formel siehe bei Erkennung der Bleisalze Nr. 5 a.

Die Berechnung auf metallisches Blei geschieht folgendermassen:

$PbSO^4$		Pb	
302,9	:	206,9	= die gefundene Menge schwefelsaures Blei : x.

Wichtigere Bleisalze sind:

Schwefelsaures Blei (Bleisulfat).

$$PbSO^4 = S''\begin{matrix} \diagup O''-O'' \diagdown \\ \diagdown O''-O'' \diagup \end{matrix} Pb'' = SO^2 \Big\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Pb$$

Molekulargewicht = 302,9.

Vorkommen. Das schwefelsaure Blei findet sich in der Natur als Vitriolbleierz.

Darstellung. Wird die Lösung eines Bleisalzes mit Schwefelsäure oder mit der Lösung eines schwefelsauren Salzes versetzt, so scheidet sich schwefelsaures Blei aus.

Formel siehe bei Erkennung der Bleisalze Nr. 5 a.

Eigenschaften. 1) Das schwefelsaure Blei ist ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren sehr wenig löslich, in warmer konzentrierter Schwefelsäure bis zu 6 Prozent löslich, in Weingeist unlöslich ist. In Kali- und Natronlauge löst es sich unter Bildung von schwefelsaurem Alkali als Bleioxyd-Kalium oder -Natrium.

Formel siehe bei Erkennung der Bleisalze Nr. 5 b.

2) Wird schwefelsaures Blei mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium oder Natrium gekocht, so bildet sich kohlensaures Blei.

$PbSO^4$	+	K^2CO^3	=	$PbCO^3$	+	K^2SO^4
Schwefelsaures Blei (Bleisulfat)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Kohlensaures Blei (Bleicarbonat)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

3) Mit überschüssiger Kohle rasch erhitzt, entweicht Kohlenoxyd und Schwefelblei bleibt zurück (a). Bei Anwendung von weniger Kohle entweicht Schwefligsäureanhydrid und Kohlenoxyd und metallisches Blei ist im Rückstand (b).

a.	$PbSO^4$	+	$4C$	=	PbS	+	$4CO$		
	Schwefelsaures Blei (Bleisulfat)		Kohlenstoff		Schwefelblei (Bleisulfid)		Kohlenoxyd		
b.	$PbSO^4$	+	$2C$	=	Pb	+	SO^2	+	$2CO$
	Schwefelsaures Blei (Bleisulfat)		Kohlenstoff		Blei		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)		Kohlenoxyd

Kohlensaures Blei (Bleicarbonat).

$$PbCO^3 = O''=C^{IV}\langle{}^{O''}_{O''}\rangle Pb'' = CO\left\{{}^{O}_{O}\right\}Pb$$

Molekulargewicht = 266,9.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur in glänzenden, durchscheinenden, weifsen Prismen als Weifsbleierz.

Darstellung. 1) Kohlensaures Ammonium scheidet aus einer kalten wässerigen Lösung von salpetersaurem Blei ein weifses Pulver von kohlensaurem Blei aus.

$$3Pb(NO^3)^2 + 2\left[NH^4HCO^3 + CO\left\{{}^{NH^4O}_{NH^2}\right.\right] + H^2O =$$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat) — Wasser

$$3PbCO^3 + 6(NH^4)NO^3 + CO^2$$

Kohlensaures Blei (Bleicarbonat) — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

2) Leitet man in eine verdünnte Lösung von essigsaurem Blei Kohlensäureanhydrid, so scheidet sich weifses kohlensaures Blei aus.

$$Pb(C^2H^3O^2)^2 + CO^2 + H^2O = PbCO^3 + 2C^2H^4O^2$$

Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Kohlensaures Blei (Bleicarbonat) — Essigsäure

Basisch kohlensaures Blei (Basisches Bleicarbonat).

Bildung und Darstellung. Wird eine Bleisalzlösung mit kohlensaurem Kalium oder Natrium versetzt, so scheidet sich ein weifser Niederschlag aus von basisch kohlensaurem Blei, der je nach der Temperatur und Konzentration der Lösungen verschiedene Zusammensetzung besitzt und zwar auf je 1 Molekül Bleihydroxyd 2, 3, 4, 5 oder 6 Moleküle kohlensaures Blei.

Formel siehe bei Erkennung der Bleisalze Nr. 3.

Das officinelle Bleiweifs (Cerussa) entspricht meist der Formel $2PbCO^3 . Pb(OH)^2$.

Darstellung von Bleiweifs. 1) Nach der holländischen Methode werden spiralförmig gewundene Bleiplatten in Töpfe gebracht, in welchen sich Essig befindet, und diese zwischen Pferdemist und feuchter Gerberlohe eingegraben, bei deren Fäulnis Kohlensäureanhydrid entwickelt wird.

2) Nach der französischen Methode wird Bleiglätte in Essigsäure aufgelöst und in die Lösung Kohlensäureanhydrid eingeleitet.

$$Al^2(OH)^6 + 6\,NaOH + x\,NH^3$$
Aluminiumhydroxyd — Natriumhydroxyd — Ammoniak

5) Beim Glühen mufs das Bleiweifs mindestens 85 Prozent Bleioxyd hinterlassen, indem Kohlensäureanhydrid und Wasser entweichen.

$$2\,PbCO^3 . Pb(OH)^2 = 3\,PbO + 2\,CO^2 + H^2O$$
Basisch kohlensaures Blei (Basisches Bleicarbonat) (774,7) — Bleioxyd (3 . 222,9) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

1 Molekül basisch kohlensaures Blei (774,7) liefert beim Glühen 3 Moleküle Bleioxyd (3 . 222,9 = 668,7); demnach sollen 100 gr basisch kohlensaures Blei nach dem Glühen geben:

774,7 : 668,7 = 100 : x; x = 86,31 gr Bleioxyd.

Die Pharmacopoe verlangt, dafs mindestens 85 Prozent zurückbleiben.

Oesterr. Pharmac. **Plumbum carbonicum.**
(Cerussa.)

Prüfung. 1) Eine sehr weifse, in Essigsäure unter Aufbrausen vollständig lösliche Masse. Es bildet sich essigsaures Blei und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$$2\,PbCO^3 . Pb(OH)^2 + 6\,C^2H^4O^2 = 3\,Pb(C^2H^3O^2)^2 + 2\,CO^2 + 4\,H^2O$$
Basisch kohlensaures Blei (Basisches Bleicarbonat) — Essigsäure — Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

2) Die mittels Salpetersäure bewirkte Lösung (a) darf nach der Ausfällung mit Schwefelwasserstoffgas (b) im Filtrate durch kohlensaures Natrium nicht getrübt werden. Waren kohlensaures Baryum oder Calcium im Präparate, so lösen sich diese als salpetersaure Salze, und kohlensaures Natrium fällt aus dieser Lösung kohlensaures Baryum oder Calcium (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Cerussa Nr. 1 a.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Lithargyrum Nr. 1 b.*

c. $$Ba(NO^3)^2 + Na^2CO^3 = BaCO^3 + 2\,NaNO^3$$
Salpetersaures Baryum (Barymnitrat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Salpetersaures Blei (Bleinitrat).

$$Pb(NO^3)^2 = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>\!N^v - O''\!\!\searrow \;\; \begin{matrix} \\ \end{matrix} \!\!>\!Pb'' = \begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\,Pb. \quad \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>\!N^v - O''\!\!\nearrow$$

Molekulargewicht = 330,9.

Darstellung. 1) Beim Erwärmen von Blei mit verdünnter Salpetersäure löst sich salpetersaures Blei und Stickoxyd wird frei, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Bleis Nr. 3.

2) Wird Bleioxyd (Bleiglätte) in Salpetersäure gelöst, so bildet sich salpetersaures Blei und Wasser.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Bleioxyds Nr. 2 a.

Eigenschaften. Das salpetersaure Blei bildet grofse, reguläre Krystalle; beim Erhitzen zerfällt es in Bleioxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff.

Formel siehe bei Darstellung von Bleioxyd Nr. 2 b.

Chromsaures Blei (Bleichromat).

$$PbCrO^4 = Cr''\left\langle\begin{matrix}O''-O'' \\ O''-O''\end{matrix}\right\rangle Pb'' = CrO^2\left\}\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right. Pb.$$

Molekulargewicht = 323,3.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Rotbleierz.

Darstellung. Chromsaures Kalium (a) und dichromsaures Kalium (b) fällen aus Bleisalzlösungen gelbes chromsaures Blei.

a. *Formel siehe bei Erkennung der Bleisalze Nr. 6 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 6 b.*

Eigenschaften. 1) Das chromsaure Blei stellt ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver dar, das sich in Salpetersäure löst, indem Chromsäure frei wird und salpetersaures Blei sich bildet (a). Auch in Kali- und Natronlauge ist es löslich, indem chromsaures Alkali und Bleioxyd-Kalium oder -Natrium sich bildet. (b).

a. $PbCrO^4 + 2HNO^3 = Pb(NO^3)^2 + CrO^3 + H^2O$

Chromsaures Blei (Bleichromat)	Salpetersäure	Salpetersaures Blei (Bleinitrat)	Chromsäure-anhydrid	Wasser

b. *Formel siehe bei Erkennung der Bleisalze Nr. 6 c.*

2) Das chromsaure Blei findet in der Elementaranalyse zum Verbrennen organischer Körper Anwendung, indem es in der Glühhitze in Sauerstoff, Chromoxyd und Bleioxyd zerfällt.

$4PbCrO^4 = 4PbO + 2Cr^2O^3 + 3O^2$

Chromsaures Blei (Bleichromat)	Bleioxyd	Chromoxyd	Sauerstoff

Chlorblei (Bleichlorid).

$$PbCl^2 = Pb\left\{\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right.$$

Molekulargewicht = 277,9.

Darstellung. 1) Beim Kochen von Bleioxyd mit konzentrierter Salzsäure bildet sich Chlorblei und Wasser,

$$PbO + 2HCl = PbCl^2 + H^2O$$

Bleioxyd, Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Chlorblei (Bleichlorid), Wasser

2) Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus Bleisalzlösungen Chlorblei.

Formel siehe bei Erkennung der Bleisalze Nr. 4.

Eigenschaften. Das Chlorblei ist ein weifses, krystallinisches Pulver, das in Wasser schwer löslich ist, beim Erhitzen schmilzt und beim Erkalten hornartig erstarrt. Es verbindet sich mit Bleioxyd in mehreren Verhältnissen zu Bleioxychloriden (basische Chloride). So entsteht beim Erhitzen von Chlorblei an der Luft durch Verlust von Chlor und Aufnahme von Sauerstoff Bleioxychlorid von der Zusammensetzung $PbCl^2 . PbO$ (a). Wird eine Lösung von Bleichlorid mit Kali- oder Natronlauge versetzt, so scheidet sich Bleioxychlorid aus, das die Zusammensetzung $PbCl^2 . 3PbO . 4H^2O$ besitzt (b).

a. $$4PbCl^2 + O^2 = 2(PbCl^2 . PbO) + 2Cl^2$$

Chlorblei (Bleichlorid), Sauerstoff, Bleioxychlorid, Chlor

b. $$4PbCl^2 + 6KOH + H^2O = PbCl^2 . 3PbO . 4H^2O + 6KCl$$

Chlorblei (Bleichlorid), Kaliumhydroxyd, Wasser, Bleioxychlorid, Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Blei und Schwefel.

Schwefelblei (Bleisulfid).

PbS.

Molekulargewicht = 238,9.

Vorkommen. Das Schwefelblei findet sich als Mineral unter dem Namen Bleiglanz und mit vielen anderen Schwefelmetallen verbunden.

Darstellung. 1) Beim Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit überschüssigem Schwefel wird Schwefelblei gebildet und Schwefligsäureanhydrid entweicht.

$$4PbO + 3S^2 = 4PbS + 2SO^2$$

Bleioxyd, Schwefel, Schwefelblei (Bleisulfid), Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

2) Schwefelwasserstoff (a) und Schwefelammonium (b) fällen aus Bleisalzlösungen Schwefelblei.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Lithargyrum Nr. 1 b.*

b. *Formel siehe bei Erkennung der Bleisalze Nr. 1 b.*

Eigenschaften. 1) Das Schwefelblei ist ein braunschwarzes Pulver, das durch heifse Salzsäure in Chlorblei verwandelt wird unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff (a). Verdünnte Salpetersäure

löst es als salpetersaures Blei unter Abscheidung von Schwefel (b), konzentrierte Salpetersäure führt es in schwefelsaures Blei über (c), Salpetersäure von mittlerer Konzentration verwandelt es teils in salpetersaures, teils in schwefelsaures Blei unter Abscheidung von Schwefel.

a. $PbS + 2HCl = PbCl^2 + H^2S$

Schwefelblei (Bleisulfid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorblei (Bleichlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. *Formel siehe bei Erkennung der Bleisalze Nr. 1 c.*

c. $3PbS + 8HNO^3 = 3PbSO^4 + 8NO + 4H^2O$

Schwefelblei (Bleisulfid) — Salpetersäure — Schwefelsaures Blei (Bleisulfat) — Stickoxyd — Wasser

2) Wird Schwefelblei mit kohlensauren Alkalien zusammengeschmolzen, so wird metallisches Blei abgeschieden, indem Schwefelmetall und schwefelsaures Salz sich bildet und Kohlensäureanhydrid entweicht (a). Auch beim Erhitzen von Schwefelblei mit Cyankalium auf Kohle in der innern Lötrohrflamme wird Blei metallisch abgeschieden unter Bildung von Schwefelcyankalium (b).

a. $4PbS + 4K^2CO^3 =$

Schwefelblei (Bleisulfid) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)

$4Pb + 3K^2S + K^2SO^4 + 4CO^2$

Blei — Schwefelkalium (Kaliumsulfid) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $PbS + K(CN) = Pb + K(CNS)$

Schwefelblei (Bleisulfid) — Cyankalium (Kaliumcyanid) — Blei — Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat)

3) Der natürlich vorkommende Bleiglanz wird zur Gewinnung von metallischem Blei benützt, indem man ihn entweder mit Eisen zusammenschmilzt oder röstet (siehe Gewinnung des Bleis Nr. 1 u. 2).

C. Silbergruppe.

Silber Ag, Quecksilber Hg, Kupfer Cu.

Silber. Ag.

Atomgewicht = 108; einwertig.

Vorkommen. Das Silber findet sich gediegen, mit Schwefel verbunden als Silberglanz, mit Schwefel und Arsen verbunden als

Rotgültigerz, mit Schwefel und Antimon als Sprödglaserz, ferner in den Fahlerzen, welche aus Silber, Kupfer, Eisen und Zink bestehen. Auch der meiste Bleiglanz ist silberhaltig.

Gewinnung. 1) Aus silberhaltigem Bleiglanz gewinnt man das Silber, indem man denselben röstet. Aus dem Schwefelblei entsteht metallisches Blei, Bleioxyd und schwefelsaures Blei (a). Ein Teil des vorhandenen Schwefelsilbers wird zu schwefelsaurem Silber (b). Aus dem Schwefelsilber scheidet das metallische Blei Silber ab unter Bildung von Schwefelblei (c), ebenso das Bleioxyd (d) und schwefelsaure Blei, indem metallisches Blei und Schwefligsäureanhydrid entstehen (e). Auch aus dem schwefelsauren Silber wird Silber durch Blei abgeschieden unter Bildung von Bleioxyd und Schwefligsäureanhydrid (f). Das auf diese Weise gewonnene silberhaltige Werkblei wird auf sogenannten Treibherden unter Luftzufuhr geschmolzen, bis alles Blei oxydiert ist und als Bleiglätte abfliefst, während das Silber unoxydiert zurückbleibt.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Blei Nr. 2 a, b und c.*

b.	Ag^2S	+	$2O^2$	=	Ag^2SO^4				
	Schwefelsilber (Silbersulfid)		Sauerstoff		Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)				
c.	Ag^2S	+	Pb	=	PbS	+	Ag^2		
	Schwefelsilber (Silbersulfid)		Blei		Schwefelblei (Bleisulfid)		Silber		
d.	Ag^2S	+	$2PbO$	=	Ag^2	+	Pb^2	+	SO^2
	Schwefelsilber (Silbersulfid)		Bleioxyd		Silber		Blei		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)
e.	Ag^2S	+	$PbSO^4$	=	Ag^2	+	Pb	+	$2SO^2$
	Schwefelsilber (Silbersulfid)		Schwefelsaures Blei (Bleisulfat)		Silber		Blei		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)
f.	Ag^2SO^4	+	Pb^2	=	Ag^2	+	$2PbO$	+	SO^2
	Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)		Blei		Silber		Bleioxyd		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

2) Bei silberhaltigen Erzen, die nur wenig Blei und Kupfer enthalten, kann das Amalgamationsverfahren in Anwendung kommen. Die feingemahlenen Silbererze werden mit Wasser, Chlornatrium, geröstetem Kupferkies (einem Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Kupfer) und Quecksilber längere Zeit in Berührung gelassen. Das Chlornatrium verwandelt das schwefelsaure Kupfer in Kupferchlorid (a) und das schwefelsaure Eisenoxyd in Eisenchlorid (b) unter Bildung von schwefelsaurem Natrium. Das Kupferchlorid wird durch Silber zu Kupferchlorür reduziert, indem sich Chlor-

silber bildet (c). Auf gleiche Weise wird das Eisenchlorid durch Silber in Eisenchlorür verwandelt (d). Auch mit dem vorhandenen Schwefelsilber setzt sich das Kupferchlorid um in Chlorsilber, Kupferchlorür und Schwefel (e) und ebenso das Eisenchlorid in Eisenchlorür, Chlorsilber und Schwefel (f). Das gebildete Kupferchlorür setzt sich ebenfalls mit Schwefelsilber um in Kupfersulfür und Chlorsilber (g). Das auf diese Weise entstandene Chlorsilber löst sich in Chlornatriumlösung auf und wird durch Quecksilber als Silber gefällt unter Bildung von Quecksilberchlorür (h). Das Silber verbindet sich mit überschüssigem Quecksilber zu Silberamalgam. Wird letzteres der Destillation unterworfen, so destilliert Quecksilber über und Silber bleibt zurück.

a. $CuSO^4$	+	$2NaCl$	=	$CuCl^2$	+	Na^2SO^4
Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Kupferchlorid (Cuprichlorid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b. $Fe^2(SO^4)^3$	+	$6NaCl$	=	Fe^2Cl^6	+	$3Na^2SO^4$
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

c. $2CuCl^2$	+	Ag^2	=	$2AgCl$	+	Cu^2Cl^2
Kupferchlorid (Cuprichlorid)		Silber		Chlorsilber (Silberchlorid)		Kupferchlorür (Cuprochlorid)

d. Fe^2Cl^6	+	Ag^2	=	$2AgCl$	+	$2FeCl^2$
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Silber		Chlorsilber (Silberchlorid)		Eisenchlorür (Ferrochlorid)

e. $4CuCl^2$	+	$2Ag^2S$	=	$4AgCl$	+	$2Cu^2Cl^2$	+	S^2
Kupferchlorid (Cuprichlorid)		Schwefelsilber (Silbersulfid)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Kupferchlorür (Cuprochlorid)		Schwefel

f. $2Fe^2Cl^6$	+	$2Ag^2S$	=	$4AgCl$	+	$4FeCl^2$	+	S^2
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Schwefelsilber (Silbersulfid)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Schwefel

g. Cu^2Cl^2	+	Ag^2S	=	Cu^2S	+	$2AgCl$
Kupferchlorür (Cuprochlorid)		Schwefelsilber (Silbersulfid)		Kupfersulfür (Cuprosulfid)		Chlorsilber (Silberchlorid)

h. $2AgCl$	+	$2Hg$	=	Hg^2Cl^2	+	Ag^2
Chlorsilber (Silberchlorid)		Quecksilber		Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)		Silber

3) Die silberhaltigen Erze werden geröstet, wodurch das Schwefelsilber in schwefelsaures Silber verwandelt wird (a). Die geröstete Masse wird nochmals mit Chlornatrium gemengt geröstet; es entsteht Chlorsilber und schwefelsaures Natrium (b). Der Rückstand wird mit heifser Chlornatriumlösung behandelt, welche das Chlorsilber löst, indem Chlorsilbernatrium sich bildet (c). Bringt man in diese Lösung

metallisches Kupfer, so scheidet sich metallisches Silber ab und Kupferchlorür und Chlornatrium bleiben gelöst (d).

Die geröstete Masse kann auch mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ausgezogen werden, welche das Chlorsilber unter Bildung von unterschwefligsaurem Silbernatrium auflöst (e). Wird in diese Lösung metallisches Kupfer gebracht, so entstehen unterschwefligsaure Salze des Natriums und Kupfer, und Silber scheidet sich metallisch aus (f).

a.	Ag^2S	$+$	$2O^2$	$=$	Ag^2SO^4			
	Schwefelsilber (Silbersulfid)		Sauerstoff		Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)			

b.	Ag^2SO^4	$+$	$2NaCl$	$=$	$2AgCl$	$+$	Na^2SO^4	
	Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	

c.	$AgCl$	$+$	$NaCl$	$=$	$AgNaCl^2$			
	Chlorsilber (Silberchlorid)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Silberchlorid-Natrium (Natriumsilberchlorid)			

d.	$2AgNaCl^2$	$+$	Cu^2	$=$	Ag^2	$+$	Cu^2Cl^2	$+$	$2NaCl$	
	Silberchlorid-Natrium (Natriumsilberchlorid)		Kupfer		Silber		Kupferchlorür (Cuprochlorid)		Chlornatrium (Natriumchlorid)	

e.	$AgCl$	$+$	$Na^2S^2O^3$	$=$	$NaAgS^2O^3$	$+$	$NaCl$	
	Chlorsilber (Silberchlorid)		Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)		Unterschwefligsaures Silber-Natrium (Natriumsilberthiosulfat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)	

f.	$2NaAgS^2O^3$	$+$	Cu	$=$	Ag^2	$+$	$Na^2S^2O^3$	$+$	CuS^2O^3	
	Unterschwefligsaures Silber-Natrium (Natriumsilberthiosulfat)		Kupfer		Silber		Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)		Unterschwefligsaures Kupfer (Kupferthiosulfat)	

4) Aus kupferhaltigem Silber wird reines Silber erhalten, indem man dasselbe in Salpetersäure löst. Es löst sich salpetersaures Silber und salpetersaures Kupfer und Stickoxyd wird frei, welches aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht (a). Verdampft man die Lösung zur Trockne und schmilzt den Rückstand, so wird ein Teil des salpetersauren Kupfers in Kupferoxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff zerlegt (b), während salpetersaures Silber unzerlegt bleibt und beim Behandeln der Masse mit Wasser nebst unzerlegtem salpetersaurem Kupfer sich löst. Setzt man zu dieser Lösung Salzsäure, so scheidet sich Chlorsilber aus und Kupferchlorid und Salpetersäure ist in Lösung (c). Das gut ausgewaschene Chlorsilber digeriere man mit Milchzucker und Kalilauge, wobei Silber, Chlorkalium und Wasser entstehen und Sauerstoff frei wird, welcher den Zucker oxydiert (d). Auch durch Schmelzen des getrockneten

Chlorsilbers mit kohlensaurem Natrium läfst sich metallisches Silber erhalten, indem sich Chlornatrium bildet und Sauerstoff und Kohlensäureanhydrid entweichen (e). Das Chlorsilber läfst sich auch reduzieren, indem man dasselbe mit verdünnter Salzsäure übergiefst und metallisches Eisen oder Zink hineinlegt. Es löst sich Eisenchlorür oder Chlorzink, während Silber sich ausscheidet (f).

a. $2Cu + 2Ag + 8HNO^3 =$

Kupfer, Silber, Salpetersäure

$2AgNO^3 + 2Cu(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat), Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat), Wasser, Stickoxyd

$NO + O^2 — 2NO^2$

Sauerstoff der Luft, Stickstoffdioxyd

b. $2Cu(NO^3)^2 = 2CuO + 4NO^2 + O^2$

Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat), Kupferoxyd, Stickstoffdioxyd, Sauerstoff

c. $AgNO^3 + Cu(NO^3)^2 + 3HCl =$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat), Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat), Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$AgCl + CuCl^2 + 3HNO^3$

Chlorsilber (Silberchlorid), Kupferchlorid (Cuprichlorid), Salpetersäure

d. $4AgCl + 4KOH =$

Chlorsilber (Silberchlorid), Kaliumhydroxyd

$2Ag^2 + 4KCl + 2H^2O + O^2$

Silber, Chlorkalium (Kaliumchlorid), Wasser, Sauerstoff

e. $4AgCl + 2Na^2CO^3 =$

Chlorsilber (Silberchlorid), Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

$2Ag^2 + 4NaCl + O^2 + 2CO^2$

Silber, Chlornatrium (Natriumchlorid), Sauerstoff, Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

f. $2AgCl + Zn = ZnCl^2 + Ag^2$

Chlorsilber (Silberchlorid), Zink, Chlorzink (Zinkchlorid), Silber

Eigenschaften. Das Silber stellt im compakten Zustande ein weifses, glänzendes, schweifsbares und dehnbares Metall dar, in fein verteiltem Zustande ein grauschwarzes Pulver. Wird Silber geschmolzen, so absorbiert es Sauerstoff, den es zum Teile beim Erstarren unter Spratzen wieder abgibt. In schwefelwasserstoffhaltiger Luft überzieht es sich mit einer schwarzen Schichte von Schwefelsilber (a). In Salpetersäure ist das Silber leicht löslich zu salpetersaurem Silber unter Freiwerden von Stickoxyd resp. Stickstoffdioxyd (b).

Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt sich Schwefligsäureanhydrid und schwefelsaures Silber wird gelöst, das beim Erkalten sich ausscheidet (c).

a. $$Ag^2 + H^2S = Ag^2S + H^2$$

Silber	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Schwefelsilber (Silbersulfid)	Wasserstoff

b. $$6Ag + 8HNO^3 =$$

Silber (6 . 108)	Salpetersäure (8 . 63)

$$6AgNO^3 + 4H^2O + 2NO$$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (6 . 170)	Wasser	Stickoxyd

$$O^2 — 2NO^2$$

Sauerstoff der Luft	Stickstoffdioxyd

c. $$Ag^2 + 2H^2SO^4 = Ag^2SO^4 + 2H^2O + SO^2$$

Silber	Schwefelsäure	Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)	Wasser	Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Argentum foliatum.**

1) Zarte Blättchen von reinem Silberglanze, in Salpetersäure zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit löslich. Es bildet sich salpetersaures Silber und Stickoxyd wird frei, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht (a). Ist die Lösung blafsgrünlich, so enthält sie salpetersaures Kupfer, ist sie gelblich salpetersaures Eisenoxyd. Im ersteren Falle wird auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak eine blaue Färbung der Flüssigkeit entstehen, von salpetersaurem Kupfer-Ammoniak herrührend (b), im letzteren ein rotbrauner Niederschlag von Eisenhydroxyd (c). Enthält das Silber Zinn oder Antimon, so bleiben diese beim Behandeln mit Salpetersäure als unlösliche Zinnsäure (d) oder Antimonoxyd zurück (e).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Silbers b.*

b. $$Cu(NO^3)^2 + 4NH^3 = Cu(NO^3)^2 . 4NH^3.$$

Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat)	Ammoniak	Salpetersaures Kupfer-Ammoniak (Cuprammoniumnitrat)

c. $$Fe^2(NO^3)^6 + 6NH^3 + 6H^2O = Fe^2(OH)^6 + 6(NH^4)NO^3$$

Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat)	Ammoniak	Wasser	Eisenhydroxyd	Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

d. $$Sn + 4HNO^3 = H^2SnO^3 + H^2O + 4NO^2$$

Zinn	Salpetersäure	Zinnsäure	Wasser	Stickstoffdioxyd

e. $$Sb^2 + 6HNO^3 = Sb^2O^3 + 3H^2O + 6NO^2$$

Antimon	Salpetersäure	Antimonoxyd	Wasser	Stickstoffdioxyd

2) In der salpetersauren Lösung des Silbers entstehe durch Salzsäure ein weifser, käsiger Niederschlag von Chlorsilber, der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist.

$$AgNO^3 + HCl = AgCl + HNO^3$$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorsilber (Silberchlorid) — Salpetersäure

---

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Silberoxydul Ag^4O
Silberoxyd Ag^2O
Silbersuperoxyd Ag^2O^2.

Silberoxydul.

Ag^4O.

Darstellung und Eigenschaften. Wird citronensaures Silber im Wasserstoffgase auf 100⁰ erhitzt, so entsteht citronensaures Silberoxydul (a). Wird die wässerige Lösung desselben mit Kalilauge versetzt, so scheidet sich schwarzes Silberoxydul aus (b). Dasselbe zerfällt beim Erhitzen in Silber und Sauerstoff (c). Mit einer Sauerstoffsäure behandelt entsteht ein Silberoxydsalz und metallisches Silber (d).

a. $$4Ag^3(C^6H^5O^7) + 3H^2 = 2Ag^6(C^6H^5O^7) + 2C^6H^8O^7$$

Citronensaures Silberoxyd — Wasserstoff — Citronensaures Silberoxydul — Citronensäure

b. $$2Ag^6(C^6H^5O^7) + 6KOH =$$

Citronensaures Silberoxydul — Kaliumhydroxyd

$$3Ag^4O + 2K^3(C^6H^5O^7) + 3H^2O$$

Silberoxydul — Citronensaures Kalium — Wasser

c. $$2Ag^4O = 4Ag^2 + O^2$$

Silberoxydul — Silber — Sauerstoff

d. $$Ag^4O + 2HNO^3 = 2AgNO^3 + Ag^2 + H^2O$$

Silberoxydul — Salpetersäure — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Silber — Wasser

Silberoxyd.

Ag^2O.

Molekulargewicht = 232.

Darstellung. 1) Wird die Lösung eines Silbersalzes mit Kali- oder Natronlauge versetzt, so scheidet sich Silberoxyd aus und salpetersaures Alkali ist gelöst.

$$2AgNO^3 + 2NaOH = Ag^2O + 2NaNO^3 + H^2O$$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Natriumhydroxyd — Silberoxyd — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) — Wasser

2) Wird feuchtes, frisch gefälltes Chlorsilber in kochende Kalilauge eingetragen, so scheidet sich Silberoxyd aus und Chlorkalium wird gelöst.

$$2AgCl + 2KOH = Ag^2O + 2KCl + H^2O$$

2AgCl	2KOH	Ag²O	2KCl	H²O
Chlorsilber (Silberchlorid)	Kaliumhydroxyd	Silberoxyd	Chlorkalium (Kaliumchlorid)	Wasser

Eigenschaften. 1) Das Silberoxyd ist ein dunkelbraunes, amorphes Pulver, das beim Erhitzen in Silber und Sauerstoff zerfällt.

$$2Ag^2O = 2Ag^2 + O^2$$

Silberoxyd — Silber — Sauerstoff

2) Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es unter Bildung eines Silbersalzes.

$$Ag^2O + H^2SO^4 = Ag^2SO^4 + H^2O$$

Silberoxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Silber (Silbersulfat) — Wasser

3) In konzentrierter Ammoniakflüssigkeit löst sich das Silberoxyd auf und beim Abdampfen dieser Lösung scheiden sich schwarze, sehr leicht explodierbare Krystalle von Silberoxyd-Ammoniak aus, deren Zusammensetzung unbekannt ist.

Silbersuperoxyd.

$$Ag^2O^2 = \begin{matrix} O'' - Ag' \\ | \\ O'' - Ag' \end{matrix}$$

Darstellung. Leitet man durch eine konzentrierte Lösung von salpetersaurem Silber einen galvanischen Strom, so scheidet sich am positiven Pole Silbersuperoxyd, am negativen Pole Silber krystallinisch ab. Auch bei Einwirkung von ozonisierter Luft auf feuchtes Silberpulver wird Silbersuperoxyd gebildet.

$$3Ag^2 + 2O^3 = 3Ag^2O^2$$

Silber — Ozon — Silbersuperoxyd

Eigenschaften. Das Silbersuperoxyd ist ein grauschwarzes Pulver, das mit Salpetersäure erwärmt als salpetersaures Silber gelöst wird unter Freiwerden von Sauerstoff (a). Mit Salzsäure entwickelt es Chlor unter Bildung von Chlorsilber (b). Mit Ammoniak behandelt entwickelt es Stickstoff und bildet sich Silberoxyd (c), das sich in überschüssigem Ammoniak als Silberoxyd-Ammoniak löst.

a. $$2Ag^2O^2 + 4HNO^3 = 4AgNO^3 + 2H^2O + O^2$$

Silbersuperoxyd — Salpetersäure — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Wasser — Sauerstoff

b. $Ag^2O^2 + 4HCl = 2AgCl + Cl^2 + 2H^2O$
Silbersuperoxyd, Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Chlorsilber (Silberchlorid), Chlor, Wasser

c. $3Ag^2O^2 + 2NH^3 = 3Ag^2O + 3H^2O + N^2$
Silbersuperoxyd, Ammoniak, Silberoxyd, Wasser, Stickstoff

Silbersalze.

Erkennung. 1) Werden Silbersalze mit kohlensaurem Natrium auf Kohle in der inneren Lötrohrflamme geschmolzen, so erhält man ein Metallkorn ohne Beschlag der Kohle.

$$2AgNO^3 + Na^2CO^3 + 2C = Ag^2 + 2NaNO^3 + 3CO$$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat), Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat), Kohlenstoff, Silber, Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat), Kohlenoxyd

2) Am Lichte und mit organischen Stoffen in Berührung werden die Silbersalze zerlegt und schwärzen sich unter Abscheidung von Silber.

3) Schwefelwasserstoff (a) und Schwefelammonium (b) scheiden aus Silbersalzlösungen Schwefelsilber ab, das sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel zu salpetersaurem Silber löst (c).

a. $2AgNO^3 + H^2S = Ag^2S + 2HNO^3$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat), Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid), Schwefelsilber (Silbersulfid), Salpetersäure

b. $2AgNO^3 + 2(NH^4)SH =$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat), Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)

$Ag^2S + 2(NH^4)NO^3 + H^2S$
Schwefelsilber (Silbersulfid), Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat), Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

c. $2Ag^2S + 8HNO^3 =$
Schwefelsilber (Silbersulfid), Salpetersäure

$4AgNO^3 + S^2 + 4NO^2 + 4H^2O$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat), Schwefel, Stickstoffdioxyd, Wasser

4) Kali- und Natronlauge fällen braunes Silberoxyd (a), das sich in Ammoniak zu Silberoxyd-Ammoniak löst. Auch Ammoniak fällt aus Silbersalzlösungen Silberoxyd (b), löslich in überschüssigem Ammoniak.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Silberoxyd Nr. 1.*

b. $2AgNO^3 + 2NH^3 + H^2O = Ag^2O + 2(NH^4)NO^3$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Ammoniak — Wasser — Silberoxyd — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

5) Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen weifses Chlorsilber (a) das in Ammoniak sowie in unterschwefligsaurem Natrium löslich ist, in letzterem Falle unter Bildung von unterschwefligsaurem Silber-Natrium (b). Auch in Cyankaliumlösung ist Chlorsilber löslich, indem Cyansilberkalium und Chlorkalium sich bildet (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Argentum foliatum Nr. 2.*

b. *Formel siehe bei Gewinnung von Silber Nr. 3 e.*

c. $AgCl + 2K(CN) = KAg(CN)^2 + KCl$

Chlorsilber (Silberchlorid) — Cyankalium (Kaliumcyanid) — Cyansilberkalium (Kaliumsilbercyanid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

6) Phosphorsaures Natrium erzeugt in neutralen Silberlösungen einen gelben Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Silber.

Formel siehe bei Erkennung der Phosphorsäure Nr. 1 b Seite 148.

7) Bromwasserstoffsäure und lösliche Brommetalle erzeugen einen gelblichweifsen Niederschlag von Bromsilber.

$AgNO^3 + NaBr = AgBr + NaNO^3$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Bromnatrium (Natriumbromid) — Bromsilber (Silberbromid) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

8) Jodwasserstoffsäure und lösliche Jodmetalle erzeugen einen blafsgelben Niederschlag von Jodsilber.

$Ag^2SO^4 + 2KJ = 2AgJ + K^2SO^4$

Schwefelsaures Silber (Silbersulfat) — Jodkalium (Kaliumjodid) — Jodsilber (Silberjodid) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

9) Chromsaures Kalium gibt einen dunkelroten Niederschlag von chromsaurem Silber.

$2AgNO^3 + K^2CrO^4 = Ag^2CrO^4 + 2KNO^3$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Chromsaures Kalium (Kaliumchromat) — Chromsaures Silber (Silberchromat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

10) Kupfer, Zink, Zinn, Blei, Quecksilber, Phosphor, Arsen, Antimon fällen aus Silbersalzen metallisches Silber (a). Ammonikalische Silbersalzlösungen werden durch Aldehyd, Milchzucker, Ameisensäure, Traubenzucker zersetzt, indem diese Stoffe oxydiert werden, und Silber, bei hinreichender Verdünnung als Silberspiegel, sich abscheidet (b).

a. $2AgNO^3 + Zn = Zn(NO^3)^2 + Ag^2$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Zink — Salpetersaures Zink (Zinknitrat) — Silber

b. $2AgNO^3$ (Salpetersaures Silber (Silbernitrat)) + $2NH^3$ (Ammoniak) + H^2O (Wasser) + $CH^3.COH$ (Aldehyd) =

Ag^2 (Silber) + $2(NH^4)NO^3$ (Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)) + $(CH^3).CO.OH$ (Essigsäure)

11) Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul fällt aus Silbersalzlösungen metallisches Silber unter Bildung von schwefelsaurem und salpetersaurem Eisenoxyd.

$6AgNO^3$ (Salpetersaures Silber (Silbernitrat)) + $6FeSO^4$ (Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)) =

$3Ag^2$ (Silber) + $2Fe^2(SO^4)^3$ (Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)) + $Fe^2(NO^3)^6$ (Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat))

Quantitative Bestimmung von Silber.

1) Die Silberlösung wird mit Salpetersäure angesäuert und so lange mit Salzsäure versetzt, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber erfolgt. Dieser wird abfiltriert, gut ausgewaschen, getrocknet, das Filter verbrannt, das Chlorsilber samt der Filterasche nach Befeuchten mit Salzsäure und Salpetersäure zum Schmelzen erhitzt, und nach dem Erkalten gewogen.

Formel siehe bei Prüfung von Argent. foliatum Nr. 2.

Die Berechnung auf Silber geschieht nach folgender Gleichung:

AgCl : Ag

193,5 : 108 = die gefundene Menge Chlorsilber : x.

2) Maſsanalytisch bestimmt man das Silber nach **Volhard** mittels einer Schwefelcyanammoniumlösung. Als Indicator wird eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd benützt. Versetzt man eine Silberlösung mit Schwefelcyanammoniumlösung, so wird das Silber als Schwefelcyansilber gefällt (a). Ist Eisenoxydsalz gleichzeitig zugegen, so wird, wenn alles Silber gefällt ist, eine blutrote Färbung von Schwefelcyaneisen entstehen (b). Hat man vorher festgestellt, wie viel Schwefelcyanammoniumlösung nötig ist, um z. B. 10 ccm der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung, welche 0,17 gr salpetersaures Silber, entsprechend 0,108 gr Silber, enthält, zu fällen, so erfährt man durch Division von 0,108 durch die verbrauchten ccm Schwefelcyanammoniumlösung, wie viel 1 ccm der letzteren metallischem Silber entspricht.

a. $NH^4(CNS)$ (Schwefelcyanammonium (Ammoniumsulfocyanat)) + $AgNO^3$ (Salpetersaures Silber (Silbernitrat)) = $Ag(CNS)$ (Schwefelcyansilber (Silbersulfocyanat)) + $(NH^4)NO^3$ (Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat))

b. $6NH^4(CNS) + Fe^2(SO^4)^3 = Fe^2(CNS)^6 + 3(NH^4)^2SO^4$

Schwefelcyanammonium (Ammoniumsulfocyanat) — Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Schwefelcyaneisen (Eisensulfocyanat) — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

Wichtigere Silbersalze sind:

Salpetersaures Silber (Silbernitrat).

$$AgNO^3 = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>\!N^v - O'' - Ag' = NO^2(OAg)$$

Molekulargewicht = 170.

Darstellung. 1) Löst man metallisches Silber in Salpetersäure, so bildet sich salpetersaures Silber und Stickoxyd wird frei, das aus der Luft Sauerstoff anzieht und als Stickstoffdioxyd entweicht. Die Lösung wird zur Krystallisation verdampft oder zur Trockne gebracht, geschmolzen und in Formen gegossen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Silbers b.

2) Aus kupferhaltigem Silber läſst sich reines salpetersaures Silber gewinnen, indem man es in Salpetersäure löst, wobei sich salpetersaures Kupfer und salpetersaures Silber bildet (a). Beide Salze lassen sich nach folgenden Methoden trennen:

I. Man versetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch Chlorsilber gefällt wird (b), und reduziert dieses durch Zink. Es geht Chlorzink in Lösung und metallisches Silber scheidet sich ab (c). Das gut ausgewaschene Silber löst man in Salpetersäure (d) und bringt die Lösung zur Krystallisation oder zur Trockne und schmilzt den Rückstand.

a. *Formel siehe bei Gewinnung von Silber Nr. 4 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 4 c.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 4 f.*

d. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Silbers b.*

II. Man nimmt von der salpetersauren Lösung einen kleinen Teil hinweg und setzt zu diesem überschüssige Kalilauge; es wird Kupferhydroxyd und Silberoxyd gefällt und salpetersaures Kalium ist gelöst (a). Setzt man den ausgewaschenen Niederschlag zu der übrigen kupferhaltigen Silberlösung, so zersetzt das Silberoxyd das salpetersaure Kupfer, indem Kupferhydroxyd ausgeschieden wird und salpetersaures Silber in Lösung geht (b). Die filtrierte Lösung wird zur Krystallisation oder zur Trockne verdampft und geschmolzen.

a. $Cu(NO^3)^2 + 2AgNO^3 + 4KOH =$

Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Kaliumhydroxyd

$$Cu(OH)^2 + Ag^2O + 4KNO^3 + H^2O$$

Kupferhydroxyd — Silberoxyd — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Wasser

b. $$Cu(NO^3)^2 + Ag^2O + H^2O = Cu(OH)^2 + 2AgNO^3$$

Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat) — Silberoxyd — Wasser — Kupferhydroxyd — Salpetersaures Silber (Silbernitrat)

III. Man dampft die salpetersaure Lösung zur Trockne ein und schmilzt den Rückstand so lange, bis alles salpetersaure Kupfer in Kupferoxyd, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zersetzt ist, während das salpetersaure Silber unzersetzt bleibt. Das Kupferoxyd wird abfiltriert und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft oder zur Trockne gebracht und geschmolzen.

Formel siehe bei Gewinnung von Silber Nr. 4 b.

Eigenschaften. 1) Das krystallisierte salpetersaure Silber stellt wasserhelle, durchscheinende, rhombische Prismen dar, das geschmolzene Salz feste, weisse, glänzende Stängelchen von strahlig krystallinischem Bruche. Beim Erhitzen schmilzt es und zerfällt, längere Zeit auf 200⁰ erhitzt, in Silberoxyd, salpetrigsaures Silber, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff (a). In der Glühhitze zerfällt es in Silber, Stickstoffdioxyd, Stickstoff und Sauerstoff (b).

a. $$3AgNO^3 = AgNO^2 + Ag^2O + 2NO^2 + O^2$$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Salpetrigsaures Silber (Silbernitrit) — Silberoxyd — Stickstoffdioxyd — Sauerstoff

b. $$4AgNO^3 = 2Ag^2 + N^2 + 2NO^2 + 4O^2$$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Silber — Stickstoff — Stickstoffdioxyd — Sauerstoff

2) Organische Substanzen zersetzen das salpetersaure Silber, besonders am Lichte unter Abscheidung von Silber. Wurde das salpetersaure Silber längere Zeit geschmolzen, so enthält dasselbe salpetrigsaures Silber und Silberoxyd (a). Solches Salz wird sehr bald grau, indem das salpetrigsaure Silber sich leicht umsetzt in Silber, salpetersaures Silber und Stickoxyd (b).

a. *Formel siehe oben Nr. 1 a.*

b. $$4AgNO^2 = Ag^2 + 2AgNO^3 + 2NO$$

Salpetrigsaures Silber (Silbernitrit) — Silber — Sapetersaures Silber (Silbernitrat) — Stickoxyd

3) Jodtinktur fällt aus salpetersaurer Silberlösung Jodsilber und jodsaures Silber.

$$6AgNO^3 + 3J^2 + 3H^2O =$$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Jod — Wasser

$5 AgJ + AgJO^3 + 6 HNO^3$
Jodsilber (Silberjodid) — Jodsaures Silber (Silberjodat) — Salpetersäure

4) Chlorwasser scheidet Chlorsilber aus und unterchlorigsaures Silber ist gelöst (a); letzteres setzt sich alsbald um in Chlorsilber und chlorsaures Silber (b).

a. $2 AgNO^3 + Cl^2 + H^2O =$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Chlor — Wasser

$AgCl + AgClO + 2 HNO^3$
Chlorsilber (Silberchlorid) — Unterchlorigsaures Silber (Silberhypochlorit) — Salpetersäure

b. $3 AgClO = 2 AgCl + AgClO^3$
Unterchlorigsaures Silber (Silberhypochlorit) — Chlorsilber (Silberchlorid) — Chlorsaures Silber (Silberchlorat)

5) Arsenwasserstoff fällt aus salpetersaurem Silber Silber unter Bildung von Arsenigsäureanhydrid und Freiwerden von Salpetersäure (a), Antimonwasserstoff fällt schwarzes Antimonsilber (b) und Phosphorwasserstoff ein Gemenge von Phosphorsilber und metallischem Silber von nicht constanter Zusammensetzung.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Arsenwasserstoffs Nr. 4 a Seite 173.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 4 b.*

Deutsche Pharmac. Prüfung von Argentum nitricum.

1) Weifse, glänzende oder grauweifse, schmelzbare Stäbchen von krystallinisch strahligem Bruche, in 0,6 Teilen Wasser, in 10,2 Teilen Weingeist und in Ammoniak klar und farblos zu salpetersaurem Silber-Ammoniak löslich (a). Eine bläuliche Farbe der Lösung würde Kupfer anzeigen, indem sich salpetersaures Kupfer-Ammoniak bildet (b).

a. $AgNO^3 + 2 NH^3 = AgNO^3 . 2 NH^3$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Ammoniak — Salpetersaures Silber-Ammoniak (Silbernitrat-Ammoniak)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Argentum foliatum Nr. 1 b.*

2) Die wässerige Lösung ist neutral; Salzsäure fällt daraus weifse Flocken von Chlorsilber, welche leicht löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure sind.

Formel siehe bei Prüfung von Argentum foliatum Nr. 2.

3) Die wässerige Lösung (1 = 10) darf sich nach dem Vermischen mit dem 4fachen Volumen verdünnter Schwefelsäure und Erhitzen bis zum Sieden nicht trüben. Es scheidet sich schwefelsaures Silber aus, das beim Erhitzen sich wieder löst (a). Wäre salpetersaures Blei zugegen, so würde sich schwefelsaures Blei ausscheiden, das sich beim Erhitzen nicht löst (b).

a. $2 AgNO^3 + H^2SO^4 = Ag^2SO^4 + 2 HNO^3$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Silber (Silbersulfat) — Salpetersäure

b. $Pb(NO^3)^2$ + H^2SO^4 = $PbSO^4$ + $2HNO^3$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat)	Schwefelsäure	Schwefelsaures Blei (Bleisulfat)	Salpetersäure

4) Nach Ausfällen eines anderen Teiles der Lösung mit Salzsäure, wobei sich Chlorsilber ausscheidet, mufs ein Filtrat erhalten werden, das beim Verdampfen keinen Rückstand gibt. Letzteres würde fremde Salze, wie salpetersaures Kalium, anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Argentum foliatum Nr. 2.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico.

Darstellung. 1 Teil salpetersaures Silber und 2 Teile salpetersaures Kalium werden gemischt, zusammengeschmolzen und in Stäbchen gegossen.

Prüfung. 1) Weifse oder grauweifse, harte, im Bruche porzellanartige, kaum krystallinische Stäbchen.

2) Wird 1 gr des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Zehntel Normalchlornatriumlösung und 10 Tropfen chromsaurer Kaliumlösung gemischt, so darf nur 0,5 bis 1 ccm Zehntel Normalsilberlösung zur Rötung der Flüssigkeit gebraucht werden.

Das Chlornatrium fällt das salpetersaure Silber als Chlorsilber (a). Nach Fällung des Chlorsilbers soll nur mehr eine so geringe Menge Chlornatrium in der Lösung sein, dafs 0,5 bis 1 ccm der volumetrischen Silberlösung hinreichen, diese zu fällen. Das chromsaure Kalium dient als Indicator, indem es aus salpetersaurem Silber rotes chromsaures Silber niederschlägt (b). Dieser Niederschlag verschwindet aber stets beim Umrühren, so lange noch Chlornatrium zugegen, indem er sich damit in chromsaures Natrium und Chlorsilber umwandelt (c). Ist das Chlornatrium zersetzt, so bleibt die rote Färbung der Flüssigkeit beim Umrühren.

a. $AgNO^3$ + $NaCl$ = $AgCl$ + $NaNO^3$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) (170)	Chlornatrium (Natriumchlorid) (58,5)	Chlorsilber (Silberchlorid)	Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Aqua amygdalar. amar. Nr. 1 c Seite 240.*

c. Ag^2CrO^4 + $2NaCl$ = $2AgCl$ + Na^2CrO^4

Chromsaures Silber (Silberchromat)	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Chlorsilber (Silberchlorid)	Chromsaures Natrium (Natriumchromat)

1 Molekül salpetersaures Silber (= 170) wird durch 1 Molekül Chlornatrium (= 58,5) als Chlorsilber gefällt. Die $^1/_{10}$ Normal Chlornatriumlösung enthält in 1 Liter 5,85 gr Chlornatrium; die $^1/_{10}$ Normal salpetersaure Silberlösung 17 gr salpetersaures Silber. Je 1 ccm der einen Lösung entspricht 1 ccm der anderen Lösung. Werden 20 ccm der $^1/_{10}$ Normal Chlornatriumlösung zur Lösung von 1 gr des Präparats zugesetzt und 0,5 bis 1 ccm der $^1/_{10}$ Normal salpetersauren Silberlösung bis zur bleibenden Rötung der Flüssigkeit gebraucht, so waren 20 — 0,5 = 19,5 bis 20 — 1 = 19 ccm der Chlornatriumlösung zur Fällung des Silbers nötig. Jedes ccm der volumetrischen Chlornatriumlösung fällt aber 0,017 gr salpetersaures Silber, 19,5 bis 19 ccm daher

$$\left.\begin{array}{l}19{,}5 \times 0{,}017 = 0{,}3315 \text{ gr} \\ 19 \times 0{,}017 = 0{,}323 \text{ „}\end{array}\right\} \text{salpetersaures Silber.}$$

In 100 gr des Präparats sollen daher 33,15 bis 32,3 gr salpetersaures Silber enthalten sein.

Oesterr. Pharm. Argentum nitricum crystallisatum.
(Nitras argenti.)

Darstellung. Reines Silber löse man in gelinder Wärme in ungefähr der sechsfachen Menge verdünnter reiner Salpetersäure und verdampfe das Filtrat

zur Krystallisation. Die Mutterlauge werde wiederum eingedampft, bis sich keine Krystalle mehr bilden. Die Krystalle wasche man mit wenig Wasser und trockne sie.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Silbers b.

Prüfung. 1) Die tafelförmigen farblosen Krystalle werden in einer Luft, die frei von organischen Substanzen ist, nicht verändert. Sie schmelzen bei gelindem Feuer, bei höherer Hitze werden sie zersetzt, indem zuerst salpetrigsaures Silber und Silberoxyd gebildet wird unter Freiwerden von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff (a), dann eine weitere Zersetzung eintritt in Silber, Stickstoff, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des salpetersauren Silbers Nr. 1 a.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 1 b.*

2) Sie lösen sich in der gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers, schwieriger in Weingeist. Die wässerige Lösung darf nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak weder einen weifsen Niederschlag von Bleihydroxyd oder Wismuthhydroxyd fallen lassen (a), noch eine blaue Färbung, von salpetersaurem Kupfer-Ammoniak herrührend, annehmen (b). In Ammoniak ist das salpetersaure Silber als salpetersaures Silber-Ammoniak löslich (c).

a. $Pb(NO^3)^2 + 2NH^3 + 2H^2O = Pb(OH)^2 + 2(NH^4)NO^3$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat)	Ammoniak	Wasser	Bleihydroxyd	Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Argentum foliatum Nr. 1 b.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Argentum nitricum (Deutsche Pharm.) Nr. 1 a.*

Argentum nitricum cum Kalio nitrico.

(Argentum nitricum mitigatum fusum.)

Darstellung. 5 gr krystallisiertes salpetersaures Silber und 10 gr salpetersaures Kalium schmelze man in einem Porzellantiegel und giefse in Stäbchenform aus.

Prüfung. Die Stäbchen sind weifs, hart und zeigen auf der Bruchfläche kaum eine krystallinische Textur.

Argentum nitricum fusum.

(Nitras Argenti fusus. Lapis infernalis.)

Darstellung. Krystallisiertes salpetersaures Silber schmelze man in einem Porzellangefäfse und giefse in Stäbchenform aus.

Prüfung. Weifse oder grauliche Stäbchen von strahligem Bruche, im gleichen Gewichte kalten Wassers und auch in Weingeist löslich.

Schwefelsaures Silber (Silbersulfat).

$$Ag^2SO^4 = S''\begin{cases} O''-O''-Ag' \\ O''-O''-Ag' \end{cases} = SO^2\begin{cases} OAg \\ OAg \end{cases}$$

Molekulargewicht = 312.

Darstellung. 1) Beim Erhitzen von Silber mit konzentrierter Schwefelsäure scheidet sich schwefelsaures Silber krystallinisch ab und Schwefligsäureanhydrid entweicht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Silbers c.

2) Werden konzentrierte Lösungen von salpetersaurem Silber und schwefelsaurem Natrium vermischt, so scheidet sich schwer lösliches schwefelsaures Silber aus.

$2AgNO^3$	+	Na^2SO^4	=	Ag^2SO^4	+	$2NaNO^3$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Eigenschaften. Das schwefelsaure Silber stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser schwer löslich, in Weingeist unlöslich ist. Stärker erhitzt zersetzt es sich in Silber, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff (a). Wird es in weniger als 3 Teilen heifser Schwefelsäure gelöst, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von saurem schwefelsaurem Silber aus (b).

a.	Ag^2SO^4	=	Ag^2	+	SO^2	+	O^2
	Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)		Silber		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)		Sauerstoff

b.	Ag^2SO^4	+	H^2SO^4	=	$2AgHSO^4$
	Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Silber (Silberhydrosulfat)

Kohlensaures Silber (Silbercarbonat).

$$Ag^2CO^3 = O''=C^{IV}\begin{cases} O''-Ag' \\ O''-Ag' \end{cases} = CO\begin{cases} OAg \\ OAg \end{cases}$$

Molekulargewicht = 276.

Darstellung. Beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit kohlensaurem Natrium scheidet sich kohlensaures Silber ab und salpetersaures Natrium ist in Lösung.

$2AgNO^3$	+	Na^2CO^3	=	Ag^2CO^3	+	$2NaNO^3$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlensaures Silber (Silbercarbonat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Eigenschaften. Das kohlensaure Silber stellt ein gelblichweifses Pulver dar, das sich am Lichte schwärzt und beim Erhitzen auf 200° Kohlensäureanhydrid verliert und zu Silberoxyd wird.

Ag^2CO^3	=	Ag^2O	+	CO^2
Kohlensaures Silber (Silbercarbonat)		Silberoxyd		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

Phosphorsaures Silber (Silberphosphat).

$$Ag^3PO^4 = O''=P^v\begin{cases}O''-Ag'\\O''-Ag'\\O''-Ag'\end{cases} = PO\begin{cases}OAg\\OAg\\OAg\end{cases}$$

Molekulargewicht = 419.

Darstellung. Werden neutrale, einfach saure oder zweifach saure phosphorsaure Salze durch salpetersaures Silber zerlegt, so entsteht ein Niederschlag von neutralem phosphorsauren Silber.

Formeln siehe bei Erkennung der Phosphorsäure Nr. 1 a, b und c Seite 148.

Eigenschaften. Das neutrale phosphorsaure Silber ist ein gelbes Pulver, das sich am Lichte schwärzt und in Ammoniak, sowie Phosphorsäure, Salpetersäure und Essigsäure löslich ist. Aus der Lösung in Phosphorsäure krystallisiert einfach saures phosphorsaures Silber.

$$2Ag^3PO^4 + H^3PO^4 = 3Ag^2HPO^4$$

2 Ag³PO⁴	H³PO⁴	3 Ag²HPO⁴
Phosphorsaures Silber (Silberphosphat)	Phosphorsäure	Einfach saures phosphorsaures Silber (Silberhydrophosphat)

Chlorsilber (Silberchlorid).

$AgCl$.

Molekulargewicht = 143,5.

Vorkommen. Das Chlorsilber findet sich als Mineral unter dem Namen Silberhornerz.

Darstellung. 1) Versetzt man die Lösung eines Silbersalzes mit Salzsäure (a) oder der Lösung eines Chlormetalles (b), so scheidet sich Chlorsilber ab.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Argentum foliatum Nr 2.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Argent. nitric. cum Kalio nitrico (Deutsche Pharmac.) Nr. 2 a.*

2) Leitet man in die Lösung von salpetersaurem Silber Chlorgas ein, so scheidet sich Chlorsilber aus und unterchlorigsaures Silber ist gelöst (a). Letzteres zerfällt alsbald in Chlorsilber und chlorsaures Silber (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des salpetersauren Silbers Nr. 4 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 4 b.*

Eigenschaften. 1) Das Chlorsilber stellt ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist. Am Lichte färbt es sich violett, dann schwarz, indem Chlor entweicht und metallisches Silber sich abscheidet.

$$2\,AgCl = Ag^2 + Cl^2$$

Chlorsilber (Silberchlorid) — Silber — Chlor

2) In Ammoniak ist es löslich; auch in unterschwefligsaurer Natriumlösung löst es sich als unterschwefligsaures Silber-Natrium (a), in Cyankaliumlösung als Cyansilber-Kalium (b).

a. *Formel siehe bei Gewinnung von Silber Nr. 3 e.*

b. *Formel siehe bei Erkennung der Silbersalze Nr. 5 c.*

3) Wird Chlorsilber mit Bromkalium- oder Jodkaliumlösung digeriert, so bildet sich Bromsilber (a) oder Jodsilber (b).

a. $$AgCl + KBr = AgBr + KCl$$

Chlorsilber (Silberchlorid) — Bromkalium (Kaliumbromid) — Bromsilber (Silberbromid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

b. $$AgCl + KJ = AgJ + KCl$$

Chlorsilber (Silberchlorid) — Jodkalium (Kaliumjodid) — Jodsilber (Silberjodid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

4) Durch viele Metalle, wie Kupfer, Zink, Quecksilber, Blei, Wismuth wird das Chlorsilber bei Gegenwart von Wasser oder einer verdünnten Säure zu Silber reduziert.

Formel siehe bei Gewinnung von Silber Nr. 3 d.

5) Wird Chlorsilber mit kohlensaurem Kalium oder Natrium geschmolzen, so scheidet sich metallisches Silber ab unter Bildung eines Chlormetalls und Freiwerden von Kohlensäureanhydrid.

Formel siehe bei Gewinnung von Silber Nr. 4 e.

6) Mit konzentrierter Kalilauge gekocht bildet sich Silberoxyd und Chlorkalium.

Formel siehe bei Darstellung von Silberoxyd Nr. 2.

7) Das Chlorsilber absorbiert gegen 18 Prozent Ammoniakgas, indem es sich damit zu Chlorsilber-Ammoniak vereinigt.

$$2\,AgCl + 3\,NH^3 = 2\,AgCl.3\,NH^3$$

Chlorsilber (Silberchlorid) — Ammoniak — Chlorsilber-Ammoniak (Silberchlorid-Ammoniak)

Bromsilber (Silberbromid).

$AgBr$.

Molekulargewicht = 188.

Darstellung. Wird eine Silbersalzlösung mit Bromwasserstoffsäure oder Bromkalium versetzt, so scheidet sich Bromsilber aus.

Formel siehe bei Erkennung der Silbersalze Nr. 7.

Eigenschaften. Das Bromsilber ist ein gelblichweißes Pulver, das sich am Lichte schwärzt, unlöslich in Wasser und verdünnten

Säuren ist und in verdünnter Ammoniakflüssigkeit sich nur wenig löst. In Chlorgas erhitzt verwandelt es sich in Chlorsilber unter Freiwerden von Brom.

$2\,AgBr$	+	Cl^2	=	$2\,AgCl$	+	Br^2
Bromsilber (Silberbromid)		Chlor		Chlorsilber (Silberchlorid)		Brom

2) Beim Digerieren mit Jodkalium verwandelt es sich in Jodsilber.

$AgBr$	+	KJ	=	AgJ	+	KBr
Bromsilber (Silberbromid)		Jodkalium (Kaliumjodid)		Jodsilber (Silberjodid)		Bromkalium (Kaliumbromid)

Jodsilber (Silberjodid).

AgJ.

Molekulargewicht = 235.

Darstellung. 1) Jodwasserstoff und lösliche Jodmetalle scheiden aus Silberlösungen Jodsilber ab.

Formel siehe bei Erkennung der Silbersalze Nr. 8.

2) Metallisches Silber löst sich beim Erhitzen in konzentrierter Jodwasserstoffsäure zu Jodsilber unter Freiwerden von Wasserstoff.

Ag^2	+	$2\,HJ$	=	$2\,AgJ$	+	H^2
Silber		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Jodsilber (Silberjodid)		Wasserstoff

3) Beim Digerieren von Chlorsilber mit Jodwasserstoffsäure wird Jodsilber und Chlorwasserstoff gebildet.

$AgCl$	+	HJ	=	AgJ	+	HCl
Chlorsilber (Silberchlorid)		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)		Jodsilber (Silberjodid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Eigenschaften. 1) Das Jodsilber stellt ein gelbliches Pulver dar, das in Wasser und Weingeist unlöslich ist und sich auch nur sehr wenig in Ammoniak löst. In konzentrierter Jodkaliumlösung löst es sich als Jodsilberkalium.

AgJ	+	KJ	=	$AgKJ^2$
Jodsilber (Silberjodid)		Jodkalium (Kaliumjodid)		Jodsilberkalium (Kaliumsilberjodid)

2) In unterschwefligsaurer Natriumlösung ist das Jodsilber als unterschwefligsaures Silbernatrium und Jodnatrium löslich (a), auch in Cyankaliumlösung unter Bildung von Cyansilberkalium und Jodkalium (b).

a. AgJ	+	$Na^2S^2O^3$	=	$AgNaS^2O^3$	+	NaJ
Jodsilber (Silberjodid)		Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)		Unterschwefligsaures Silbernatrium (Natriumsilberthiosulfat)		Jodnatrium (Natriumjodid)

b.	AgJ	+	2K(CN)	=	$AgK(CN)^2$	+	KJ
	Jodsilber (Silberjodid)		Cyankalium (Kaliumcyanid)		Cyansilberkalium (Kaliumsilbercyanid)		Jodkalium (Kaliumjodid)

3) Beim Erhitzen im Chlorgas wird es in Chlorsilber verwandelt unter Freiwerden von Jod (a). Eisen und Zink reduzieren das Jodsilber zu Metall (b).

a.	2AgJ	+	Cl^2	=	2AgCl	+	J^2
	Jodsilber (Silberjodid)		Chlor		Chlorsilber (Silberchlorid)		Jod
b.	2AgJ	+	Fe	=	FeJ^2	+	Ag^2
	Jodsilber (Silberjodid)		Eisen		Eisenjodür (Ferrojodid)		Silber

Cyansilber (Silbercyanid).

$$Ag(CN) = N''' \equiv C^{IV} - Ag'.$$

Molekulargewicht = 134.

Darstellung. Aus der Lösung eines Silbersalzes scheidet Cyanwasserstoff oder Cyankalium einen weifsen, flockigen Niederschlag von Cyansilber aus.

$AgNO^3$	+	H(CN)	=	Ag(CN)	+	HNO^3
Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)		Cyansilber (Silbercyanid)		Salpetersäure

Eigenschaften. 1) Das Cyansilber ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in Ammoniak. Durch Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wird es zerlegt, indem Cyanwasserstoff entweicht und im ersteren Falle Chlorsilber (a), im letzteren schwefelsaures Silber sich bildet (b).

a.	Ag(CN)	+	HCl	=	AgCl	+	H(CN)
	Cyansilber (Silbercyanid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)
b.	2Ag(CN)	+	H^2SO^4	=	Ag^2SO^4	+	2H(CN)
	Cyansilber (Silbercyanid)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)		Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

2) Das Cyansilber ist in einer Lösung von Cyankalium löslich unter Bildung der Doppelverbindung Cyansilberkalium (a). Wird diese Lösung mit einer Säure versetzt, so scheidet sich Cyansilber aus, es entsteht ein entsprechendes Salz des Kaliums und Cyanwasserstoff entweicht (b). Auch auf Zusatz von salpetersaurem Silber wird diese Doppelverbindung zersetzt, indem sich Cyansilber ausscheidet und salpetersaures Kalium in Lösung geht (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure Nr. 4 c Seite 237.*

b. $KAg(CN)^2 + HNO^3 = Ag(CN) + KNO^3 + H(CN)$

Cyansilberkalium (Kaliumsilbercyanid)	Salpetersäure	Cyansilber (Silbercyanid)	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)	Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

c. *Formel siehe bei der massanalytischen Bestimmung der Blausäure c Seite 239.*

Silber und Schwefel.

Schwefelsilber (Silbersulfid).

Ag^2S.

Molekulargewicht = 248.

Vorkommen. Es findet sich als Silberglanz und mit anderen Schwefelmetallen verbunden in vielen Mineralien.

Darstellung. 1) Beim Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel entsteht Schwefelsilber.

$$2Ag^2 + S^2 = 2Ag^2S$$

Silber	Schwefel	Schwefelsilber (Silbersulfid)

2) Wird die Lösung eines Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff (a) oder mit Schwefelammonium (b) versetzt, so scheidet sich Schwefelsilber aus.

a. *Formel siehe bei Erkennung der Silbersalze Nr. 3 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 b.*

Eigenschaften. Das Schwefelsilber ist ein schwarzes Pulver, das in Wasser, Ammoniak und Schwefelammonium unlöslich ist. In konzentrierter Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung von Schwefel (a). An der Luft erhitzt entweicht Schwefligsäureanhydrid und Silber bleibt zurück (b). Mit Eisen zusammengeschmolzen entsteht Eisensulfür und Silber (c).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Silbersalze Nr. 3 c.*

b. $Ag^2S + O^2 = Ag^2 + SO^2$

Schwefelsilber (Silbersulfid)	Sauerstoff	Silber	Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

c. $Ag^2S + Fe = Ag^2 + FeS$

Schwefelsilber (Silbersulfid)	Eisen	Silber	Eisensulfür (Ferrosulfid)

Quecksilber. Hg.

Atomgewicht und Molekulargewicht = 200; zweiwertig.

Vorkommen. Gediegen findet sich das Quecksilber in den

Quecksilbererzen in Tröpfchen eingesprengt. Am häufigsten kommt es als Schwefelquecksilber (Zinnober) in Idria in Krain, in Kalifornien, bei Almaden in Spanien vor. Seltenere Quecksilbererze sind: das Quecksilberhornerz Hg^2Cl^2, Selenquecksilber und ein Amalgam aus Quecksilber und Silber.

Gewinnung. 1) Man röstet den Zinnober, wobei der Schwefel durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt und das Quecksilber destilliert.

HgS	+	O^2	=	Hg	+	SO^2
Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid)		Sauerstoff		Quecksilber		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

2) Man erhitzt Zinnober mit Kalk bei Luftabschlufs; es bildet sich Schwefelcalcium und schwefelsaures Calcium, während Quecksilber in die Vorlagen destilliert.

$4HgS$	+	$4CaO$	=	$4Hg$	+	$3CaS$	+	$CaSO^4$
Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid)		Calciumoxyd		Quecksilber		Schwefelcalcium (Calciumsulfid)		Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)

3) Man glüht Zinnober mit Eisenhammerschlag (Eisenoxyduloxyd); es entsteht Schwefeleisen, Schwefligsäureanhydrid und Quecksilber, welch' letzteres destilliert.

$5HgS$	+	Fe^3O^4	=	$3FeS$	+	$2SO^2$	+	$5Hg$
Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid)		Eisenoxyduloxyd		Eisensulfür (Ferrosulfid)		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Quecksilber

Reinigung des Quecksilbers. Das käufliche Quecksilber enthält meist geringe Mengen fremder Metalle, wie Zinn, Zink, Antimon Blei, Kupfer, Wismuth etc. Um es zu reinigen werden verschiedene Methoden angewendet:

1) Man destilliert das Quecksilber, wobei die fremden Metalle zurückbleiben.

2) Man digeriert es mit verdünnter Salpetersäure. Ein Teil der fremden Metalle, wie Blei, Zink, Kupfer, Wismuth etc., löst sich als salpetersaure Salze (a); auch ein kleiner Teil Quecksilber wird zu salpetersaurem Quecksilberoxydul gelöst (b). Letzteres wird aber von einem anderen Teil fremder Metalle zu Quecksilber reduziert, während erstere als salpetersaure Salze in Lösung gehen (c). Zinn wird durch die Salpetersäure in unlösliche Zinnsäure (d), Antimon in Antimonoxyd verwandelt (e). Durch Waschen mit Wasser werden die salpetersauren Salze entfernt und die unlöslichen Oxyde fortgeschlämmt, worauf man das Quecksilber trocknet.

a. $3Cu + 8HNO^3 =$
Kupfer — Salpetersäure

$3Cu(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO$
Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat) — Wasser — Stickoxyd

$O^2 — 2NO^2$
Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

b. $6Hg + 8HNO^3 = 3[Hg^2(NO^3)^2] + 4H^2O + 2NO$
Quecksilber — Salpetersäure — Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) — Wasser — Stickoxyd

$O^2 — 2NO^2$
Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

c. $Hg^2(NO^3)^2 + Zn = Zn(NO^3)^2 + 2Hg$
Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) — Zink — Salpetersaures Zink (Zinknitrat) — Quecksilber

d. *Formel siehe bei Prüfung von Argentum foliatum Nr. 1 d Seite 492.*

e. *Formel siehe ebenda Nr. 1 e.*

3) Man schüttelt das unreine Quecksilber mit verdünnter Eisenchloridlösung. Die fremden Metalle gehen als Chlormetalle in Lösung unter Bildung von Eisenchlorür (a); auch ein kleiner Teil von Quecksilber wird in Quecksilberchlorür umgewandelt (b). Durch Waschen mit Wasser werden die Chlorverbindungen entfernt, worauf man das Quecksilber trocknet.

a. $Fe^2Cl^6 + Zn = ZnCl^2 + 2FeCl^2$
Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Zink — Chlorzink (Zinkchlorid) — Eisenchlorür (Ferrochlorid)

b. $2Hg + Fe^2Cl^6 = Hg^2Cl^2 + 2FeCl^2$
Quecksilber — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) — Eisenchlorür (Ferrochlorid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von Hydrargyrum.

Flüssiges, beim Erhitzen flüchtiges Metall. Spez. Gew. 13,57.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von Hydrargyrum.

Es darf nicht zähflüssig und auch nicht mit fremden Metallen verunreinigt sein; in letzterem Falle verdampft es bei der Destillation nicht vollständig.

Eigenschaften. 1) Das Quecksilber ist ein glänzendes, flüssiges Metall, das schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, bei 357⁰ siedet und sich unter Entwicklung grauer giftiger Dämpfe

vollständig verflüchtigt. Durch Schütteln mit Wasser, Verreiben mit Fett, Zucker, Kreide, Gummi etc. wird es so fein verteilt, dafs es ein graues Pulver darstellt. Man nennt diese Operation das Töten des Quecksilbers. In Wasser, Weingeist und Aether, verdünnten Säuren und ätzenden Alkalien ist es unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen zu schwefelsaurem Quecksilberoxydul (a) oder -Oxyd (b) unter Freiwerden von Schwefligsäureanhydrid.

a. $2Hg + 2H^2SO^4 = Hg^2SO^4 + 2H^2O + SO^2$

Quecksilber (2.200); Schwefelsäure (2.98); Schwefelsaures Quecksilberoxydul (Mercurosulfat) (496); Wasser; Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

b. $Hg + 2H^2SO^4 = HgSO^4 + 2H^2O + SO^2$

Quecksilber (200); Schwefelsäure (2.98); Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat) (296); Wasser; Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

2) In kalter verdünnter Salpetersäure löst es sich zu salpetersaurem Quecksilberoxydul (a); beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure zu salpetersaurem Quecksilberoxyd (b).

a. $6Hg + 8HNO^3 =$

Quecksilber; Salpetersäure

$3Hg^2(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO$

Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat); Wasser; Stickoxyd

$2NO + O^2 — 2NO^2$

Sauerstoff der Luft; Stickstoffdioxyd

b. $3Hg + 8HNO^3 =$

Quecksilber; Salpetersäure

$3Hg(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO$

Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat); Wasser; Stickoxyd

$2NO + O^2 — 2NO^2$

Sauerstoff der Luft; Stickstoffdioxyd

3) Mit Chlor verbindet sich das Quecksilber zu Quecksilberchlorür (a), bei überschüssigem Chlor zu Quecksilberchlorid (b). In Königswasser (Salpeter-Salzsäure) löst es sich zu Quecksilberchlorid (c).

a. $2Hg + Cl^2 = Hg^2Cl^2$

Quecksilber; Chlor; Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)

b. $Hg + Cl^2 = HgCl^2$

Quecksilber; Chlor; Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)

c. $3Hg + 6HCl + 2HNO^3 =$

$3Hg$	$6HCl$	$2HNO^3$
Quecksilber (3 . 200)	Chlorwasserstoff	Salpetersäure
	Salpeter - Salzsäure (6 . 36,5)	(2 . 63)

$3HgCl^2 + 4H^2O + 2NO$

$3HgCl^2$	$4H^2O$	$2NO$
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) (3 . 271)	Wasser	Stickoxyd

$2NO + O^2 — 2NO^2$ (Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd)

4) Mit Schwefel zusammengerieben entsteht schwarzes Schwefelquecksilber.

$$2Hg + S^2 = 2HgS$$

$2Hg$	S^2	$2HgS$
Quecksilber	Schwefel	Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid)

Das Quecksilber legiert sich mit den meisten Metallen, und diese Legierungen heifsen Amalgame.

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

Quecksilberoxydul Hg^2O
Quecksilberoxyd HgO.

Quecksilberoxydul.

$$Hg^2O = \begin{matrix} Hg'' \\ | \\ Hg'' \end{matrix} > O'' = \text{H̶g̶}O$$

Molekulargewicht = 416.

Darstellung. 1) Wird eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in überschüssige weingeistige Lösung von Kaliumhydroxyd eingegossen, so scheidet sich Quecksilberoxydul aus.

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2KOH = Hg^2O + 2KNO^3 + H^2O$$

$Hg^2(NO^3)^2$	$2KOH$	Hg^2O	$2KNO^3$	H^2O
Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat)	Kaliumhydroxyd	Quecksilberoxydul	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)	Wasser

2) Reibt man Quecksilberchlorür mit verdünnter Kalilauge zusammen, so bildet sich Quecksilberoxydul und Chlorkalium.

$$Hg^2Cl^2 + 2KOH = Hg^2O + 2KCl + H^2O$$

Hg^2Cl^2	$2KOH$	Hg^2O	$2KCl$	H^2O
Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)	Kaliumhydroxyd	Quecksilberoxydul	Chlorkalium (Kaliumchlorid)	Wasser

Eigenschaften. 1) Das Quecksilberoxydul stellt ein schwarzes,

geruch- und geschmackloses Pulver dar, das am Lichte oder bei gelindem Erwärmen in Quecksilberoxyd und Quecksilber zerfällt.

Hg^2O	=	HgO	+	Hg
Quecksilberoxydul		Quecksilberoxyd		Quecksilber

2) Beim Glühen zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff.

$2Hg^2O$	=	$4Hg$	+	O^2
Quecksilberoxydul		Quecksilber		Sauerstoff

Quecksilberoxyd.

HgO.

Molekulargewicht = 216.

Darstellung. 1) Auf trocknem Wege. Man reibt salpetersaures Quecksilberoxyd mit Quecksilber zusammen und erhitzt, bis kein Stickstoffdioxyd mehr entweicht (a). Da sich auch etwas basisch salpetersaures Quecksilberoxyd bildet, so kocht man den Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium aus; es bildet sich salpetersaures Natrium und Quecksilberoxyd unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid (b).

a. $Hg(NO^3)^2$	+	Hg	=	$2HgO$	+	$2NO^2$
Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat) (324)		Quecksilber (200)		Quecksilberoxyd (2.216)		Stickstoffdioxyd

b. $Hg(NO^3)^2, 2HgO$	+	Na^2CO^3	=
Basisch salpetersaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercurinitrat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	

$3HgO$	+	$2NaNO^3$	+	CO^2
Quecksilberoxyd		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

2) Auf nassem Wege. Wird Quecksilberchloridlösung in verdünnte Kali- oder Natronlauge gegossen, so scheidet sich Quecksilberoxyd aus und Chlorkalium oder -Natrium ist gelöst.

$HgCl^2$	+	$2NaOH$	=	HgO	+	$2NaCl$	+	H^2O
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) (271)		Natriumhydroxyd (2.40)		Quecksilberoxyd (216)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Wasser

Eigenschaften. 1) Das auf trocknem Wege dargestellte Quecksilberoxyd stellt ein ziegelrotes, mattes, schweres, krystallinisches Pulver, das gefällte ein orangegelbes, amorphes Pulver dar. Längere Zeit dem Lichte ausgesetzt oder mit organischen Stoffen längere Zeit in Berührung oder stärker für sich erhitzt zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff.

$$2HgO = 2Hg + O^2$$
Quecksilberoxyd — Quecksilber — Sauerstoff

2) Von Mineralsäuren, auch von Essigsäure wird das Quecksilberoxyd gelöst unter Bildung der entsprechenden Quecksilberoxydsalze resp. Quecksilberchlorid.

$$HgO + 2HNO^3 = Hg(NO^3)^2 + H^2O$$
Quecksilberoxyd (216) — Salpetersäure (2 . 63) — Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat) (324) — Wasser

3) Mit den Haloidsalzlösungen der Alkalimetalle geschüttelt entsteht eine Haloidverbindung des Quecksilbers und Alkalihydroxyd (a). Beim Schütteln mit Chlorammoniumlösung bildet sich Quecksilberoxychlorid unter Entwicklung von Ammoniak (b).

a. $$HgO + 2KCl + H^2O = HgCl^2 + 2KOH$$
Quecksilberoxyd — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser — Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Kaliumhydroxyd

b. $$2HgO + 2NH^4Cl = HgCl^2.HgO + 2NH^3 + H^2O$$
Quecksilberoxyd — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Quecksilberoxychlorid — Ammoniak — Wasser

4) Chlorgas verwandelt das in Wasser verteilte Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid und unterchlorige Säure.

$$HgO + 2Cl^2 + H^2O = HgCl^2 + 2HClO$$
Quecksilberoxyd — Chlor — Wasser — Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Unterchlorige Säure

5) Beim Erwärmen des auf nassem Wege dargestellten Quecksilberoxyds mit wässerigem Ammoniak verwandelt sich dasselbe in ein hellgelbes Pulver von Dimercurammoniumhydroxyd. Diese Verbindung kann betrachtet werden als Ammoniumhydroxyd $NH^4.OH$, in welchem 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des zweiwertigen Quecksilbers ersetzt sind. Das auf trocknem Wege dargestellte Quecksilberoxyd wird durch Ammoniak nur wenig angegriffen.

$$2HgO + NH^3 + H^2O = (NHg^2.OH + 2H^2O)$$
Quecksilberoxyd — Ammoniak — Wasser — Dimercurammoniumhydroxyd

6) Wird das gefällte Quecksilberoxyd mit wässeriger Oxalsäurelösung geschüttelt, so verwandelt es sich in ein weifses Salz von oxalsaurem Quecksilberoxyd; das auf trocknem Wege dargestellte geht diese Verbindung nicht ein.

$$HgO + C^2H^2O^4 = HgC^2O^4 + H^2O$$
Quecksilberoxyd — Oxalsäure — Oxalsaures Quecksilberoxyd (Mercurioxalat) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von Hydrargyrum oxydatum.

1) Rotes, krystallinisches Pulver von 11,0 spez. Gew.; fein zerrieben matt gelblichrot. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in verdünnter Salzsäure (a) oder Salpetersäure (b).

a.	HgO	+	$2HCl$	=	$HgCl^2$	+	H^2O
	Quecksilberoxyd (216)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5)		Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) (271)		Wasser

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberoxyds Nr. 2.*

2) Beim Erhitzen im Probierrohre sei es unter Abscheidung von Quecksilber flüchtig.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberoxyds Nr. 1.

3) Mit Oxalsäurelösung (1 = 12) geschüttelt gebe es kein weifses Salz von oxalsaurem Quecksilberoxyd, was auf nassem Wege dargestelltes Präparat anzeigen würde.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberoxyds Nr. 6.

4) 1 gr mit 5 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure gemischt, wobei sich schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet (a), gebe nach dem Erkalten mit 1 ccm schwefelsaurer Eisenoxydullösung (1 = 3) überschichtet, an der Berührungsstelle keine braune Zone. Enthält das Präparat basisch salpetersaures Quecksilberoxyd, so wird durch die Schwefelsäure die Salpetersäure in Freiheit gesetzt (b), diese wirkt oxydierend auf einen Teil des Eisensalzes und wird dadurch zu Stickoxyd (c), das von einem anderen Teil des schwefelsauren Eisenoxyduls mit brauner Farbe absorbiert wird.

a.	HgO	+	H^2SO^4	=	$HgSO^4$	+	H^2O
	Quecksilberoxyd		Schwefelsäure		Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat)		Wasser

b. $Hg(NO^3)^2 . 2HgO$	+	$3H^2SO^4$	=	$3HgSO^4$	+	$2HNO^3$	+	$2H^2O$
Basisch salpetersaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercurinitrat)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat)		Salpetersäure		Wasser

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 6 Seite 59.*

5) Die mit Hilfe von Salpetersäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 100), welche salpetersaures Quecksilberoxyd enthält (a), sei klar und werde durch salpetersaures Silber nur opalisierend getrübt. Eine trübe Lösung würde fremde Beimengungen, wie Ocker, Mennige anzeigen; bei Gegenwart von Chlorverbindungen würde salpetersaures Silber Chlorsilber abscheiden (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberoxyds Nr. 2.*

b.	$HgCl^2$	+	$2AgNO^3$	=	$2AgCl$	+	$Hg(NO^3)^2$
	Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat)

Hydrargyrum oxydatum via humida paratum.

Darstellung. 2 Teile Quecksilberchlorid löse man in 20 Teilen heifsen Wassers und giefse die Lösung langsam in eine kalte Mischung von 6 Teilen Natronlauge und 10 Teilen Wasser. Die Wärme der Mischung übersteige nicht 30°. Den Niederschlag wasche man mit warmem Wasser aus und trockne bei 30°.

Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberoxyd auf nassem Wege.

Prüfung. 1) Gelbes, amorphes Pulver, von 11,0 spez. Gew., in Wasser unlöslich, leicht löslich in verdünnter Salzsäure als Quecksilberchlorid (a) oder Salpetersäure als salpetersaures Quecksilberoxyd (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Hydrargyrum oxydatum Nr. 1 a.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberoxyds Nr. 2.*

2) Beim Erhitzen in der Probierröhre sei es unter Abscheidung von Quecksilber flüchtig.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberoxyds Nr. 1.

3) Mit Oxalsäurelösung (1 = 12) geschüttelt liefere es weifses oxalsaures Quecksilberoxyd.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberoxyds Nr. 6.

4) Die mit Hilfe von Salpetersäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 100) sei klar und werde durch salpetersaures Silber nur opalisierend getrübt (siehe bei Prüfung von Hydrargyrum oxydatum Nr. 5).

Oesterr. Pharmac. Hydrargyrum oxydatum flavum.

(Hydrargyrum oxydatum. Oxydum Hydrargyri flavum. Mercurius praecipitatus flavus.)

Darstellung. 100 gr ätzendes Quecksilberchlorid löse man in 600 gr warmen destillierten Wassers. Zur filtrierten Lösung füge man eine klare Lösung von 45 gr Kaliumhydroxyd in 150 gr destillierten Wassers hinzu. Den Niederschlag wasche man mit Wasser und trockne ihn an einem dunkeln Orte.

$HgCl^2$	+	$2KOH$	=	HgO	+	$2KCl$	+	H^2O
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) (271)		Kaliumhydroxyd (2 . 56)		Quecksilberoxyd (216)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Wasser

Prüfung. Orangegelbes Pulver, in Wasser kaum löslich; es soll in einem Glasröhrchen geglüht Sauerstoff und Quecksilber (a), aber keineswegs rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd entwickeln. Letzteres würde basisch salpetersaures Quecksilberoxyd anzeigen (b). Auch darf kein Rückstand (Mennige, Ziegelmehl etc.) hinterbleiben.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberoxyds Nr. 1.*

b.

$Hg(NO^3)^2 . 2HgO$	=	$3Hg$	+	$2NO^2$	+	$2O^2$
Basisch salpetersaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercurinitrat)		Quecksilber		Stickstoffdioxyd		Sauerstoff

---

Quecksilbersalze.

I. Quecksilberoxydulsalze (Mercurosalze).

In den Quecksilberoxydulsalzen sind 2 Atome Quecksilber enthalten, welche mit je einer Wertigkeit unter sich verbunden sind, so dafs von den 4 Wertigkeiten der 2 Atome Quecksilber nur mehr 2 freie Wertigkeiten übrig bleiben. Man bezeichnet diese zweiwertige Atomgruppe auch dadurch, dafs man das Symbol Hg durchstreicht: Hg.

Erkennung. 1) Die Lösungen der Quecksilberoxydulsalze werden durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gefällt, indem ein Gemenge von Quecksilbersulfid und Quecksilber sich ausscheidet (a). Dieses Gemenge geht beim Digerieren mit Zweifach Schwefelammonium in Quecksilbersulfid über (b).

a.

$Hg^2(NO^3)^2$	+	H^2S	=	HgS	+	Hg	+	$2HNO^3$
Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Quecksilbersulfid (Mercurisulfid)		Quecksilber		Salpetersäure

b. $HgS + Hg + (NH^4)^2S^2 = 2HgS + (NH^4)^2S$

Quecksilbersulfid (Mercurisulfid) | Quecksilber | Zweifach Schwefelammonium (Ammoniumdisulfid) | Quecksilbersulfid (Mercurisulfid) | Einfach Schwefelammonium (Ammoniumsulfid)

2) Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze Quecksilberchlorür (a), welches von Königswasser (Salpeter-Salzsäure) zu Quecksilberchlorid gelöst wird (b). Wird der Niederschlag mit Kalilauge übergossen, so scheidet sich Quecksilberoxydul ab (c).

a. $[Hg^2(NO^3)^2.2H^2O] + 2NaCl = Hg^2Cl^2 + 2NaNO^3 + 2H^2O$

Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) (560) | Chlornatrium (Natriumchlorid) (2 . 58,5) | Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) (471) | Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) | Wasser

b. $3Hg^2Cl^2 + 2(HNO^3 + 3HCl) =$

Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) | Salpeter-Salzsäure

$6HgCl^2 + 4H^2O + 2NO$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) | Wasser | Stickoxyd

$O^2 — 2NO^2$

Sauerstoff der Luft | Stickstoffdioxyd

c. *Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberoxydul Nr. 2.*

3) Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugen einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul (a). Ammoniak erzeugt in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls einen schwarzen Niederschlag von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul-Ammoniak (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberoxydul Nr. 1.*

b. $3Hg^2(NO^3)^2 + 6NH^3 + 3H^2O =$

Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) | Ammoniak | Wasser

$(NH^3)^2Hg^2(NO^3)^2 . 2Hg^2O . H^2O + 4(NH^4)NO^3$

Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak (Basisches Mercurodiammoniumnitrat) | Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

4) Jodkalium erzeugt einen grünlich-gelben Niederschlag von Quecksilberjodür (a). Dieser ist im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich als Quecksilberjodidkalium unter Abscheidung von Quecksilber (b).

a. $Hg^2(NO^3)^2 + 2KJ = Hg^2J^2 + 2KNO^3$

Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) | Jodkalium (Kaliumjodid) | Quecksilberjodür (Mercurojodid) | Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

b. $Hg^2J^2 + KJ = HgKJ^3 + Hg$

Quecksilberjodür (Mercurojodid) | Jodkalium (Kaliumjodid) | Quecksilberjodidkalium (Kaliummercurijodid) | Quecksilber

5) Stellt man in eine schwach saure Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes einen Streifen Kupferblech, so lagert sich darauf Quecksilber ab und eine entsprechende Menge Kupfer wird gelöst.

$Hg^2(NO^3)^2$	+	Cu	=	$2Hg$	+	$Cu(NO^3)^2$
Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat)		Kupfer		Quecksilber		Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat)

6) Zinnchlorür scheidet zuerst Quecksilberchlorür ab (a), das durch überschüssiges Zinnchlorür, namentlich beim Erwärmen, zu Quecksilber reduziert wird unter Bildung von Zinnchlorid (b).

a.	$Hg^2(NO^3)^2$	+	$SnCl^2$	=	Hg^2Cl^2	+	$Sn(NO^3)^2$
	Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat)		Zinnchlorür (Stannochlorid)		Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)		Salpetersaures Zinnoxydul (Stannonitrat)
b.	Hg^2Cl^2	+	$SnCl^2$	=	$2Hg$	+	$SnCl^4$
	Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)		Zinnchlorür (Stannochlorid)		Quecksilber		Zinnchlorid (Stannichlorid)

Wichtigere Quecksilberoxydulsalze.

Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat).

$$Hg^2(NO^3)^2.2H^2O = \begin{array}{l} O'' \\ \quad \rangle N^v - O'' - Hg'' \\ O'' \qquad\qquad\quad | \\ O'' \qquad\qquad\quad | \\ \quad \rangle N^v - O'' - Hg'' \\ O'' \end{array} + 2H^2O =$$

$$\left.\begin{array}{l} NO^2 \\ NO^2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} Hg^2 + 2H^2O$$

Molekulargewicht = 560.

Darstellung. Läfst man kalte verdünnte Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber einwirken, so bilden sich Krystalle von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Stickoxyd wird frei, das sogleich Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht.

$6Hg$	+	$8HNO^3$	+	$2H^2O$	=	
Quecksilber (6 . 200)		Salpetersäure (8 . 63)		Wasser		

$3[Hg^2(NO^3)^2.2H^2O]$	+	$2NO$
Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) (3 . 560)		Stickoxyd
		$O^2 — 2NO^2$
		Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

Eigenschaften. 1) Das salpetersaure Quecksilberoxydul stellt farblose, schwere, monokline Säulen oder Tafeln dar, die in gleich

viel warmem Wasser sich klar lösen, ebenso in Wasser, welches mit Salpetersäure angesäuert ist. Durch viel Wasser wird das Salz zerlegt in ein gelbes basisches Salz, das sich ausscheidet, und in Salpetersäure, welch' letztere einen Teil des Salzes unzersetzt in Lösung hält.

$$\underset{\text{Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat)}}{2\,Hg^2(NO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} =$$

$$\underset{\text{Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul (Basisches Mercuronitrat)}}{Hg^2(NO^3)^2 . Hg^2O . H^2O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO^3}$$

2) Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Quecksilberoxyd und Stickstoffdioxyd.

$$\underset{\text{Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat)}}{Hg^2(NO^3)^2} = \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{2\,HgO} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO^2}$$

Schwefelsaures Quecksilberoxydul (Mercurosulfat).

$$Hg^2SO^4 = S''\begin{cases} O''-O''-Hg'' \\ \qquad\qquad\;\; | \\ O''-O''-Hg'' \end{cases} = SO^2\begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix} Hg^2$$

Molekulargewicht = 496.

Darstellung. 1) Wird konzentrierte Schwefelsäure mit überschüssigem Quecksilber erhitzt, so bildet sich schwefelsaures Quecksilberoxydul und Schwefligsäureanhydrid entweicht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilbers Nr. 1 a.

2) Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natrium, so scheidet sich schwefelsaures Quecksilberoxydul wegen seiner Schwerlöslichkeit aus.

$$\underset{\text{Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat)}}{Hg^2(NO^3)^2} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)}}{Na^2SO^4} = \underset{\text{Schwefelsaures Quecksilberoxydul (Mercurosulfat)}}{Hg^2SO^4} + \underset{\text{Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)}}{2\,NaNO^3}$$

Eigenschaften. Das schwefelsaure Quecksilberoxydul bildet ein weißes, schweres, krystallinisches Pulver, das sich in Wasser wenig, leicht aber in mäßig konzentrierter warmer Schwefelsäure löst.

II. Quecksilberoxydsalze (Mercurisalze).

In den Quecksilberoxydsalzen sind die 2 Atome Hydroxylwasserstoff der Säure durch ein zweiwertiges Atom Quecksilber vertreten.

Erkennung. 1) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugen in den Lösungen der Quecksilberoxydsalze und des Queck-

silberchlorids zuerst einen weifsen Niederschlag, der eine Doppelverbindung von Quecksilbersulfid mit dem betreffenden Quecksilbersalz darstellt (a); bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels wird der Niederschlag gelb, orange, braunrot und zuletzt schwarz und ist dann Quecksilbersulfid (b).

a. $3Hg(NO^3)^2 + 2H^2S = 2HgS.Hg(NO^3)^2 + 4HNO^3$

Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Doppelverbindung von Schwefelquecksilber mit salpetersaurem Quecksilberoxyd — Salpetersäure

b. $2HgS.Hg(NO^3)^2 + H^2S = 3HgS + 2HNO^3$

Doppelverbindung — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid) — Salpetersäure

2) Jodkalium fällt rotes Quecksilberjodid (a), im Ueberschusse des Fällungsmittels als Quecksilberjodidkalium löslich (b).

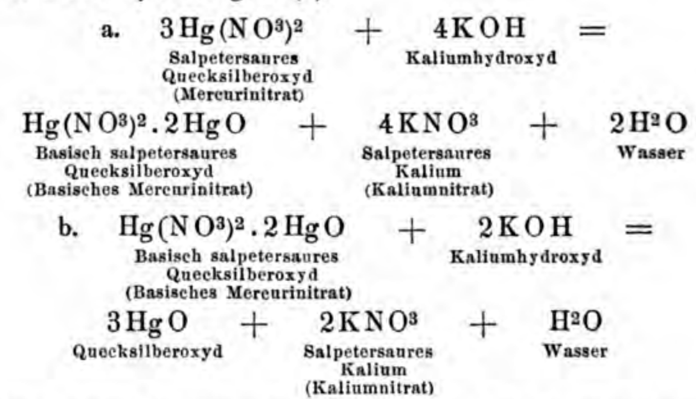
a. $Hg(NO^3)^2 + 2KJ = HgJ^2 + 2KNO^3$

Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat) — Jodkalium (Kaliumjodid) — Quecksilberjodid (Mercurijodid) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

b. $HgJ^2 + KJ = HgKJ^3$

Quecksilberjodid (Mercurijodid) — Jodkalium (Kaliumjodid) — Quecksilberjodid-Kalium (Kaliumquecksilberjodid)

3) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen zuerst ein basisches Quecksilberoxydsalz (a), das bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels in Quecksilberoxyd übergeht (b).



a. $3Hg(NO^3)^2 + 4KOH =$

Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat) — Kaliumhydroxyd

$Hg(NO^3)^2.2HgO + 4KNO^3 + 2H^2O$

Basisch salpetersaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercurinitrat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Wasser

b. $Hg(NO^3)^2.2HgO + 2KOH =$

Basisch salpetersaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercurinitrat) — Kaliumhydroxyd

$3HgO + 2KNO^3 + H^2O$

Quecksilberoxyd — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Wasser

4) Ammoniak erzeugt in den Lösungen der Quecksilberoxydsalze und des Quecksilberchlorids einen weifsen, stickstoffhaltigen Niederschlag von verschiedener Zusammensetzung, z. B. NH^2HgCl. Diese Verbindung kann betrachtet werden als Ammonium, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwertigen Quecksilbers vertreten sind.

$HgCl^2$	+	$2NH^3$	=	NH^2HgCl	+	NH^4Cl
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Ammoniak		Quecksilberamidochlorid (Mercuriammoniumchlorid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

5) Kohlensaures Natrium und saures kohlensaures Natrium erzeugen einen rotbraunen Niederschlag von basisch kohlensaurem Quecksilberoxyd.

$4Hg(NO^3)^2$	+	$4Na^2CO^3$	=
Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	

$HgCO^3 . 3HgO$	+	$8NaNO^3$	+	$3CO^2$
Basisch kohlensaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercuricarbonat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

6) Zinnchlorür scheidet zuerst Quecksilberchlorür aus (a), das durch überschüssiges Zinnchlorür besonders beim Erwärmen zu Quecksilber reduziert wird (b).

a. $2Hg(NO^3)^2$	+	$SnCl^2$	=	Hg^2Cl^2	+	$Sn(NO^3)^4$
Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat)		Zinnchlorür (Stannochlorid)		Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)		Salpetersaures Zinnoxyd (Stanninitrat)

b. *Formel siehe bei Erkennung der Quecksilberoxydulsalze Nr. 6 b.*

7) Durch Kupfer, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Wismuth wird aus Quecksilberoxydsalzen das Quecksilber metallisch gefällt.

$Hg(NO^3)^2$	+	Pb	=	$Pb(NO^3)^2$	+	Hg
Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat)		Blei		Salpetersaures Blei (Bleinitrat)		Quecksilber

Wichtigere Quecksilberoxydsalze.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat).

$$HgSO^4 = S''\begin{matrix} \diagup O''-O'' \diagdown \\ \diagdown O''-O'' \diagup \end{matrix}Hg'' = SO^2\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Hg$$

Molekulargewicht = 296.

Darstellung. 1) Beim Erhitzen von Quecksilber mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure löst sich schwefelsaures Quecksilberoxyd und Schwefligsäureanhydrid entweicht. Die Lösung wird zur Trockne verdampft.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilbers Nr. 1 b.

2) Rascher löst sich das Quecksilber beim Erhitzen desselben mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure (a). Das Kochen mufs so lange fortgesetzt werden, bis eine Probe durch ver-



dünnte Salzsäure nicht mehr gefällt wird, demnach kein schwefelsaures Quecksilberoxydul mehr vorhanden (b).

a. $3Hg$ (Quecksilber (3 . 200)) + $3H^2SO^4$ (Schwefelsäure (3 . 98)) + $2HNO^3$ (Salpetersäure (2 . 63)) =

$3HgSO^4$ (Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat)) + $4H^2O$ (Wasser) + $2NO$ (Stickoxyd)

$2NO$ (Stickoxyd) | O^2 (Sauerstoff der Luft) — $2NO^2$ (Stickstoffdioxyd)

b. Hg^2SO^4 (Schwefelsaures Quecksilberoxydul (Mercurosulfat)) + $2HCl$ (Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)) = Hg^2Cl^2 (Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)) + H^2SO^4 (Schwefelsäure)

Eigenschaften. 1) Das schwefelsaure Quecksilberoxyd stellt eine weifse, krystallinische Masse dar, die sich in Rotglut zersetzt in Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und schwefelsaures Quecksilberoxydul (a); bei längerem Erhitzen zerfällt letzteres in Quecksilber, Sauerstoff und Schwefligsäureanhydrid (b).

a. $2HgSO^4$ (Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat)) = Hg^2SO^4 (Schwefelsaures Quecksilberoxydul (Mercurosulfat)) + SO^2 (Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)) + O^2 (Sauerstoff)

b. Hg^2SO^4 (Schwefelsaures Quecksilberoxydul (Mercurosulfat)) = $2Hg$ (Quecksilber) + SO^2 (Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)) + O^2 (Sauerstoff)

2) Durch viel Wasser wird das schwefelsaure Quecksilberoxyd zerlegt in gelbes, unlösliches basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd (Turpethum minerale) und freie Schwefelsäure, welche unzersetztes Salz aufgelöst hält.

$3HgSO^4$ (Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat)) + $2H^2O$ (Wasser) = $HgSO^4 . 2HgO$ (Basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercurisulfat)) + $2H^2SO^4$ (Schwefelsäure)

Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat).

$$Hg(NO^3)^2 = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix} \rangle N^v - O'' \diagdown \; \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix} \rangle N^v - O'' \diagup \; Hg'' = \begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big\} Hg$$

Molekulargewicht = 324.

Darstellung. 1) Wird Quecksilberoxyd in überschüssiger

Salpetersäure gelöst, so bildet sich salpetersaures Quecksilberoxyd. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich ein basisches Salz aus; es ist daher schwierig, das Salz in festem Zustande zu erhalten.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberoxyds Nr. 2.

2) Man erhitzt Quecksilber mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure (a), bis eine Probe der Flüssigkeit durch Chlornatrium nicht mehr getrübt wird, somit kein salpetersaures Quecksilberoxydul mehr vorhanden (b).

a. $3\,Hg$ (Quecksilber, (3 . 200)) + $8\,HNO^3$ (Salpetersäure, (8 . 63)) =

$3\,Hg(NO^3)^2$ (Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat), (3 . 324)) + $4\,H^2O$ (Wasser) + $2\,NO$ (Stickoxyd)

$2\,NO$ + O^2 (Sauerstoff der Luft) — $2\,NO^2$ (Stickstoffdioxyd)

b. *Formel siehe bei Erkennung der Quecksilberoxydulsalze Nr. 2 a.*

Eigenschaften. 1) Das salpetersaure Quecksilberoxyd krystallisiert über Schwefelsäure verdunstet mit $^1/_2$ Molekül, bei —15° aus konzentrierter Lösung mit 8 Molekülen Krystallwasser. Durch viel Wasser, sowie beim Verdampfen der Lösung zersetzt es sich in basisch salpetersaures Quecksilberoxyd, das sich ausscheidet, und freie Salpetersäure, die unzersetztes Salz aufgelöst enthält (a). Beim Auswaschen des Niederschlages mit warmem Wasser entstehen noch basischere Verbindungen und zuletzt bleibt Quecksilberoxyd zurück (b).

a. $3\,Hg(NO^3)^2$ (Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat)) + $3\,H^2O$ (Wasser) =

$Hg(NO^3)^2 . 2\,HgO . H^2O$ (Basisch salpetersaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercurinitrat)) + $4\,HNO^3$ (Salpetersäure)

b. $Hg(NO^3)^2 . 2\,HgO . H^2O$ (Basisch salpetersaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercurinitrat)) = $3\,HgO$ (Quecksilberoxyd) + $2\,HNO^3$ (Salpetersäure)

2) Bei stärkerem Erhitzen des Salzes zerfällt es in Quecksilberoxyd, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd.

$2\,Hg(NO^3)^2$ (Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat)) = $2\,HgO$ (Quecksilberoxyd) + $4\,NO^2$ (Stickstoffdioxyd) + O^2 (Sauerstoff)

Haloidsalze des Quecksilbers.

Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor.

Quecksilberchlorür Hg^2Cl^2 = ~~Hg~~Cl^2

Quecksilberchlorid $HgCl^2$.

Quecksilberchlorür (Mercurochlorid).

$$Hg^2Cl^2 = HgCl^2.$$

Molekulargewicht = 471.

Vorkommen. Das Quecksilberchlorür findet sich in der Natur als Quecksilberhornerz.

Darstellung. A. Auf trocknem Wege. 1) Man reibt 4 Teile Quecksilberchlorid mit 3 Teilen Quecksilber zusammen und unterwirft das Gemenge der Sublimation. Das sublimierte Quecksilberchlorür (a) wird mit Wasser sehr fein zerrieben und so lange ausgewaschen, bis in der Flüssigkeit kein Quecksilberchlorid mehr vorhanden, was man daran erkennt, dafs salpetersaures Silber keine weifse (b) und Schwefelwasserstoff keine schwarze Trübung der Flüssigkeit (c) hervorbringt.

a.	$HgCl^2$	+	Hg	=	Hg^2Cl^2			
	Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) (271)		Quecksilber (200)		Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) (471)			
b.	$HgCl^2$	+	$2AgNO^3$	=	$2AgCl$	+	$Hg(NO^3)^2$
	Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat)
c.	$HgCl^2$	+	H^2S	=	HgS	+	$2HCl$
	Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2) Man reibt 3 Teile schwefelsaures Quecksilberoxyd mit 2 Teilen Quecksilber zusammen, wobei schwefelsaures Quecksilberoxydul entsteht (a). Wird letzteres mit Chlornatrium gemengt und der Sublimation unterworfen, so sublimiert Quecksilberchlorür und schwefelsaures Natrium bleibt zurück (b).

a.	$HgSO^4$	+	Hg	=	Hg^2SO^4		
	Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat) (296)		Quecksilber (200)		Schwefelsaures Quecksilberoxydul (Mercurosulfat) (496)		
b.	Hg^2SO^4	+	$2NaCl$	=	Hg^2Cl^2	+	Na^2SO^4
	Schwefelsaures Quecksilberoxydul (Mercurosulfat) (496)		Chlornatrium (Natriumchlorid) (2 . 58,5)		Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

B. Auf nassem Wege. 1) Setzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu einer Lösung von Chlornatrium, so scheidet sich Quecksilberchlorür aus und salpetersaures Natrium ist gelöst.

Formel siehe bei Erkennung der Quecksilberoxydulsalze Nr. 2 a.

2) Sättigt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Schwefligsäureanhydrid und erwärmt mehrere Stunden auf 70 bis 80°, so scheidet sich Quecksilberchlorür aus.

$$2\,HgCl^2 + SO^2 + 2\,H^2O =$$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid); Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd); Wasser

$$Hg^2Cl^2 + H^2SO^4 + 2\,HCl$$

Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) (471); Schwefelsäure; Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

C. Durch Dampf bereitetes Quecksilberchlorür. Man leitet Quecksilberchlorürdampf und Wasserdampf in einen Ballon. Das Quecksilberchlorür wird als sehr feines Pulver niedergeschlagen und wird durch Waschen von anhängendem Quecksilberchlorid befreit.

Eigenschaften. 1) Das sublimierte Quecksilberchlorür stellt schwere, faserig krystallinische Massen dar, gerieben einen gelben Strich gebend. Das Pulver ist schwer, gelblich-weiſs, unter dem Mikroskope ein Gemenge von gröſseren und kleineren durchsichtigen Krystallbruchstücken zeigend. Das auf nassem Wege dargestellte Präparat ist ein zartes, weiſses Pulver; unter dem Mikroskop zeigen sich gleich groſse Kryställchen oder amorphe, undurchsichtige Teilchen. Das durch Dampf bereitete Quecksilberchlorür ist ein weiſses zartes Pulver, das unter dem Mikroskop aus gröſseren und kleineren prismatischen, fast undurchsichtigen Krystallen besteht.

2) Durch Einwirkung des Lichtes, sowie durch längeres Kochen mit Wasser oder Alkohol, durch öftere Sublimation, durch Einwirkung gewisser organischer Körper wie Zucker, durch Sieden mit Chlorkalium- oder Chlornatriumlösung wird das Quecksilberchlorür zerlegt in Quecksilberchlorid und Quecksilber.

$$Hg^2Cl^2 = HgCl^2 + Hg$$

Quecksilberchlorür (Mercurochlorid); Quecksilberchlorid (Mercurichlorid); Quecksilber

3) In konzentrierter heiſser Salpetersäure löst es sich zu Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxyd unter Freiwerden von Stickoxyd resp. Stickstoffdioxyd.

$$3\,Hg^2Cl^2 + 8\,HNO^3 =$$

Quecksilberchlorür (Mercurochlorid); Salpetersäure

$$3\,HgCl^2 + 3\,Hg(NO^3)^2 + 4\,H^2O + 2\,NO$$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid); Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat); Wasser; Stickoxyd

$$2\,NO + O^2 — 2\,NO^2$$

Sauerstoff der Luft; Stickstoffdioxyd

4) Beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure löst es sich zu Quecksilberchlorid und schwefelsaurem Quecksilberoxyd unter Freiwerden von Schwefligsäureanhydrid.

Hg^2Cl^2	+	$2H^2SO^4$	=			
Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)		Schwefelsäure				

$HgCl^2$	+	$HgSO^4$	+	$2H^2O$	+	SO^2
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat)		Wasser		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

5) Beim Kochen mit Chlorammoniumlösung wird Quecksilber abgeschieden und Ammoniumquecksilberchlorid geht in Lösung.

Hg^2Cl^2	+	NH^4Cl	=	NH^4HgCl^3	+	Hg
Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Ammoniumquecksilberchlorid		Quecksilber

6) Kali- oder Natronlauge sowie Lösungen von kohlensauren Alkalien verwandeln das Quecksilberchlorür in Quecksilberoxydul.

Hg^2Cl^2	+	$2NaOH$	=	Hg^2O	+	$2NaCl$	+	H^2O
Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)		Natriumhydroxyd		Quecksilberoxydul		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Wasser

7) Mit Ammoniak übergossen wird es zu schwarzen Dimercurammoniumchlorid, einer Verbindung, welche man betrachten kann als Chlorammonium NH^4Cl, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch den zweiwertigen Atomkomplex Hg^2 ersetzt sind.

Hg^2Cl^2	+	$2NH^3$	=	NH^2Hg^2Cl	+	NH^4Cl
Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)		Ammoniak		Dimercurammoniumchlorid		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Hydrargyrum chloratum.**

1) Durch Sublimation bereitete, strahlig krystallinische Stücke von 7,0 spez. Gew., ein gelbliches, bei 100facher Vergröfserung deutlich krystallinisches Pulver gebend. In Wasser und Weingeist ist es unlöslich, beim Erhitzen im Probierrohre, ohne zu schmelzen, flüchtig.

2) Mit Natronlauge erwärmt schwärze sich das Quecksilberchlorür, indem Quecksilberoxydul entsteht (a). Entwickelt sich dabei Ammoniak, so ist eine Quecksilberamidoverbindung wie Mercuriammoniumchlorid (weifser Präzipitat) zugegen.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberchlorürs Nr. 6.*

b. NH^2HgCl	+	$NaOH$	=	HgO	+	NH^3	+	$NaCl$
Mercuriammoniumchlorid		Natriumhydroxyd		Quecksilberoxyd		Ammoniak		Chlornatrium (Natriumchlorid)

3) Angefeuchtet und auf blankes Eisen gelegt, darf es auf demselben binnen einer Minute keinen dunkeln Fleck hervorrufen. Ist Quecksilberchlorid zugegen, so wird dieses durch Eisen zerlegt unter Bildung von Eisenchlorür und Quecksilber.

$HgCl^2$	+	Fe	=	$FeCl^2$	+	Hg
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Eisen		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Quecksilber

Prüfung von **Hydrargyrum chloratum vapore paratum.**

1) Durch schnelles Erkalten des Quecksilberchlorürdampfes gewonnenes, weifses, nach starkem Reiben gelbliches Pulver, welches bei 100facher Vergröfserung deutliche Kryställchen zeigt. In Wasser und Weingeist unlöslich; beim Erhitzen im Probierrohre, ohne zu schmelzen, flüchtig.

2) Prüfung auf Identität, Ammoniak und Quecksilberchlorid siehe bei Prüfung von Hydrargyrum chloratum Nr. 2 a und b und Nr. 3.

Oesterr. Pharmac. Hydrargyrum chloratum mite, sublimatione paratum.

(Hydrargyrum chloratum mite laevigatum. Hydrargyri subchloridum. Hydrargyrum muriaticum mite. Protochloridum Hydrargyri. Chloretum Hydrargyri vel hydrargyrosum. Mercurius dulcis. Calomel. Murias Hydrargyri mitis. Aquila alba. Manna metallorum. Panacea mercurialis. Draco mitigatus.)

Prüfung. 1) Es sei ein sehr feines, gelblich-weifses, in Wasser, in Weingeist und in Aether vollständig unlösliches Pulver, das beim Glühen sich vollständig verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen. Ein Rückstand könnte aus Gips, Schwerspath etc. bestehen.

2) Destilliertes Wasser darf beim Schütteln mit diesem Pulver nichts davon lösen, mufs daher von Bodensatz abfiltriert, im Wasserbade verdunsten, ohne irgend einen Rückstand zu lassen. Ein Rückstand könnte von Quecksilberchlorid herrühren.

Hydrargyrum chloratum mite, praecipitatione paratum.

(Calomel via humida.)

Darstellung. 100 gr ätzendes Quecksilberchlorid löse man in 3000 Teilen destillierten Wassers. In die filtrierte Lösung leite man einen Strom schwefligsauren Gases, das bereitet wird durch Erwärmen von englischer Schwefelsäure und grob gestofsener Kohle (a). Nachdem sich kein Niederschlag von Quecksilberchlorür mehr ausscheidet (b), stelle man die Mischung im bedeckten Gefäfse an einen 70 bis 80° warmen Ort. Nach einigen Stunden sammle man den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn aus und trockne an einem dunkeln Orte.

a. H^2SO^4	+	C	=	SO^2	+	CO	+	H^2O
Schwefelsäure		Kohlenstoff		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)		Kohlenoxyd		Wasser

b. *Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberchlorür auf nassem Wege Nr. 2.*

Prüfung. 1) Es sei ein krystallinisches, sehr feines, weifses Pulver von neutraler Reaktion; es enthalte demnach keine Schwefelsäure.

2) Mit destilliertem Wasser geschüttelt gebe es eine Flüssigkeit, die filtriert weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Chlorbaryum gefällt wird. Ersteres würde Quecksilberchlorid (a), letzteres Schwefelsäure (b) anzeigen.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberchlorür auf trocknem Wege Nr. 1 c.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. nitric. conc. Nr. 2 a Seite 62.*

3) In einem Glasröhrchen geglüht darf es keine rötlichen Dämpfe von Stickstoffdioxyd entwickeln, was basisch salpetersaures Quecksilberoxyd anzeigen würde. Auch mufs es ohne Rückstand sublimieren.

Formel siehe bei Prüfung von Hydrarg. oxydat. flav. (Oesterr. Pharm.) b.

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid).

$HgCl^2$.

Molekulargewicht = 271.

Darstellung. 1) Man sublimiert ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Chlornatrium; es sublimiert Quecksilberchlorid und schwefelsaures Natrium ist im Rückstand.

$$HgSO^4 + 2NaCl = HgCl^2 + Na^2SO^4$$

Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat) (296) + Chlornatrium (Natriumchlorid) (2 . 58,5) = Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) (271) + Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

2) Man löst Quecksilberoxyd in Salzsäure und bringt die Lösung zur Krystallisation.

Formel siehe bei Prüfung von Hydrargyrum oxydatum (Deutsche Pharmac.) Nr. 1 a.

3) Man löst Quecksilber in Salpeter-Salzsäure; es löst sich Quecksilberchlorid und Stickoxyd wird frei, das als Stickstoffdioxyd entweicht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilbers Nr. 3 c.

Eigenschaften. 1) Das Quecksilberchlorid bildet weifse durchscheinende Krusten, oder weifse durchscheinende Prismen, welche ein weifses Pulver geben. Es ist sehr giftig, löst sich in Wasser und in Weingeist und gibt mit Eiweifs eine unlösliche Verbindung. Eisen, Kupfer, Zink, Arsen, Nickel, Wismuth, Blei scheiden aus Quecksilberchloridlösung metallisches Quecksilber aus (a). Zinnchlorür scheidet zuerst Quecksilberchlorür aus (b), das auf weiteren Zusatz von Zinnchlorür zu Quecksilber reduziert wird (c).

a. $$HgCl^2 + Cu = Hg + CuCl^2$$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) + Kupfer = Quecksilber + Kupferchlorid (Cuprichlorid)

b. $$2HgCl^2 + SnCl^2 = Hg^2Cl^2 + SnCl^4$$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) + Zinnchlorür (Stannochlorid) = Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) + Zinnchlorid (Stannichlorid)

c. $$Hg^2Cl^2 + SnCl^2 = 2Hg + SnCl^4$$

Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) + Zinnchlorür (Stannochlorid) = Quecksilber + Zinnchlorid (Stannichlorid)

2) Ammoniak scheidet weifses Mercuriammoniumchlorid (weifsen Präzipitat) aus und Chlorammonium ist gelöst.

$$HgCl^2 + 2NH^3 = NH^2HgCl + NH^4Cl$$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) + Ammoniak = Mercuriammoniumchlorid + Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

3) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen gelbrotes Quecksilberoxyd unter Bildung von Chlorkalium oder -Natrium.

Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberoxyd Nr. 2.

4) Beim Kochen von Quecksilberchloridlösung mit Quecksilberoxyd (a), sowie beim Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit zur vollständigen Fällung ungenügender Menge Kali- oder Natronlauge entstehen Quecksilberoxychloride (b), die je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösungen eine verschiedene Zusammensetzung besitzen. Kohlensaure Alkalien fällen gelbrotes Quecksilberoxyd (c), saure kohlensaure Alkalien erzeugen zuerst einen weifsen Niederschlag von Quecksilberoxychlorid, sodann fällt braunes basisch kohlensaures Quecksilberoxyd nieder (d).

a. $2HgO + HgCl^2 = HgCl^2.2HgO$
Quecksilberoxyd — Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Quecksilberoxychlorid

b. $3HgCl^2 + 4KOH = HgCl^2.2HgO + 4KCl + 2H^2O$
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Kaliumhydroxyd — Quecksilberoxychlorid — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser

c. $4HgCl^2 + 3K^2CO^3 =$
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)

$HgCl^2.3HgO + 6KCl + 3CO^2$
Quecksilberoxychlorid — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

d. $3HgCl^2 + 6KHCO^3 =$
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat)

$6KCl + HgCO^3.2HgO + 3H^2O + 5CO^2$
Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Basisch kohlensaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercuricarbonat) — Wasser — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

5) Wird Quecksilberchlorid mit Quecksilber zusammengerieben und erhitzt, so sublimiert Quecksilberchlorür (a). Leitet man in Quecksilberchloridlösung Schwefligsäureanhydrid ein, so scheidet sich Quecksilberchlorür aus (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberchlorür auf trocknem Wege Nr. 1 a.*

b. *Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberchlorür auf nassem Wege Nr. 2.*

6) Mit den Chloriden der Alkalimetalle, des Ammoniums, Zinks, Cadmiums bildet das Quecksilberchlorid lösliche krystallisierbare Doppelverbindungen, wie

Kaliumquecksilberchlorid $HgKCl^3.H^2O = HgCl^2.KCl.H^2O$
Ammoniumquecksilberchlorid $Hg(NH^4)Cl^3 = HgCl^2.NH^4Cl.$

Deutsche Pharmac. Prüfung von Hydrargyrum bichloratum.

1) Weifse, durchscheinende, strahlig krystallinische Stücke, beim Zerreiben ein weifses Pulver gebend, beim Erhitzen im Probierrohre schmelzend und sich verflüchtigend. Spez. Gew. 5,3.

2) Es löst sich in 16 Teilen kalten und 3 Teilen siedenden Wassers, in 3 Teilen Weingeist und 4 Teilen Aether. Die wässerige Lösung reagiert sauer und wird bei Zusatz von Kochsalz neutral, indem die Doppelverbindung Natriumquecksilberchlorid entsteht.

$HgCl^2$	+	$NaCl$	=	$HgNaCl^3$
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Natrium-quecksilberchlorid

3) Die mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung wird durch salpetersaures Silber weifs gefällt, indem sich Chlorsilber bildet (a). Durch Schwefelwasserstoff im Ueberschusse entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberchlorür auf trocknem Wege Nr. 1 b.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 1 c.*

4) Nachdem das Quecksilber aus der wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde (siehe Nr. 3 b), darf das farblose Filtrat nach dem Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, der von Chloriden der Alkalien herrühren könnte.

5) Wird das so erhaltene Schwefelquecksilber mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, so gebe das Filtrat nach dem Ansäuren und Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keine Abscheidung von Schwefelarsen. Enthält das Präparat Arsensäure, so würde diese durch Schwefelwasserstoff zu arseniger Säure reduziert unter Abscheidung von Schwefel (a) und die arsenige Säure als Dreifach Schwefelarsen gefällt (b). Letzteres löst sich beim Behandeln des Niederschlags mit Ammoniak als metarsenigsaures und metasulfarsenigsaures Ammonium auf (c). Wird die angesäuerte Lösung mit Schwefelwasserstoff versetzt, so scheidet sich gelbes Dreifach Schwefelarsen ab (d).

a. *Formel siehe bei Darstellung der Orthophosphorsäure Nr. 3 e Seite 144.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 f.*

c.

$2As^2S^3$	+	$4NH^3$	+	$2H^2O$	=	$(NH^4)AsO^2$	+	$3(NH^4)AsS^2$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)		Ammoniak		Wasser		Metarsenigsaures Ammonium (Ammonium-metarsenit)		Metasulfarsenigsaures Ammonium (Ammonium-metasulfarsenit)

d.

$(NH^4)AsO^2$	+	$(NH^4)AsS^2$	+	H^2S	+	$2HCl$	=
Metarsenigsaures Ammonium (Ammonium-metarsenit)		Metasulfarsenigsaures Ammonium (Ammonium-metasulfarsenit)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)		Chlor-wasserstoff (Wasserstoff-chlorid)	

As^2S^3	+	$2NH^4Cl$	+	$2H^2O$
Dreifach Schwefelarsen (Arsentrisulfid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Wasser

Oesterr. Pharmac. Hydrargyrum bichloratum corrosivum.

(Hydrargyri Chloridum corrosivum. Deutochloridum Hydrargyri. Bichloretum Hydrargyri. Hydrargyrum muriaticum corrosivum. Mercurius sublimatus corrosivus. Murias Hydrargyri corrosivus. Perchloridum Hydrargyri. Draco volans.)

Prüfung. Es sei eine krystallinische Masse von stark metallischem Geschmack, in 16 Teilen kalten, in 2 bis 3 Teilen heifsen Wassers, in 3 Teilen Weingeist von 90 Prozent, in 4 Teilen Aether ohne Rückstand löslich, beim Glühen vollständig flüchtig.

Stickstoffhaltige Verbindungen des Quecksilberchlorids.

Mercuriammoniumchlorid NH^2HgCl
Mercuridiammoniumchlorid $(NH^3)^2HgCl^2$.

Mercuriammoniumchlorid (Weifser Präcipitat).

NH^2HgCl.

Molekulargewicht = 251,5.

Man kann dasselbe betrachten als Chlorammonium, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch ein zweiwertiges Quecksilberatom ersetzt sind.

Darstellung. Wird eine Queksilberchloridlösung zu Ammoniaklösung geschüttet, so dafs letztere im Ueberschufs bleibt, so scheidet sich Mercuriammoniumchlorid aus und Chlorammonium ist in Lösung. Der Niederschlag darf nur mit wenig Wasser ausgewaschen werden und ist bei niedriger Temperatur zu trocknen.

$$HgCl^2 + 2NH^3 = NH^2HgCl + NH^4Cl$$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) (271) — Ammoniak (2 . 17) — Mercuriammoniumchlorid (251,5) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

Eigenschaften. 1) Das Mercuriammoniumchlorid stellt ein weifses, geruchloses Pulver dar, das sich mit heifsem Wasser oder mit viel Wasser behandelt in unlösliches gelbrotes Pulver von basischem Mercuriammoniumchlorid (Oxydimercuriammoniumchlorid) und in lösliches Chlorammonium verwandelt (a). Erstere Verbindung entsteht auch beim Behandeln des Mercuriammoniumchlorids mit kalter Kalioder Natronlauge (b), sowie beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium oder Natrium (c).

a. $$2NH^2HgCl + H^2O = NH^2HgCl.HgO + NH^4Cl$$

Mercuriammoniumchlorid — Wasser — Basisches Mercuriammoniumchlorid (Oxydimercuriammoniumchlorid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

b. $$2NH^2HgCl + NaOH =$$

Mercuriammoniumchlorid — Natriumhydroxyd

$$NH^2HgCl.HgO + NaCl + NH^3$$

Basisches Mercuriammoniumchlorid — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Ammoniak

c. $$4NH^2HgCl + K^2CO^3 + H^2O =$$

Mercuriammoniumchlorid — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Wasser

$$2(NH^2HgCl.HgO) + 2KCl + 2NH^3 + CO^2$$

Basisches Mercuriammoniumchlorid — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Ammoniak — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

2) Wird Mercuriammoniumchlorid langsam erhitzt, so färbt es sich gelb, und entwickelt bei 360°, ohne zu schmelzen, Ammoniak, während Quecksilberchlorid-Ammoniak sublimiert und Dimercuriammonium-Quecksilberchlorid im Rückstand bleibt (a). Wird stärker

erhitzt, so zerfällt letztere Verbindung in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoff (b).

a. $6NH^2HgCl = 3NH^3 + NH^3.HgCl^2 + 2NHg^2Cl.HgCl^2$

Mercuri-ammoniumchlorid; Ammoniak; Quecksilberchlorid-ammoniak; Dimercuriammonium-Quecksilberchlorid

b. $2NHg^2Cl.HgCl^2 = 2Hg^2Cl^2 + Hg + N^2$

Dimercuriammonium-Quecksilberchlorid; Quecksilberchlorür (Mercurochlorid); Quecksilber; Stickstoff

3) Beim raschen Erhitzen zerfällt das Mercuriammoniumchlorid, ohne vorher zu schmelzen, in Quecksilberchlorür, Stickstoff und Ammoniak.

$$6NH^2HgCl = 3Hg^2Cl^2 + N^2 + 4NH^3$$

Mercuri-ammoniumchlorid; Quecksilberchlorür (Mercurochlorid); Stickstoff; Ammoniak

4) In Mineralsäuren und Essigsäure, namentlich beim Erhitzen löst es sich unter Bildung eines Quecksilberoxyd- und Ammoniumsalzes der betreffenden Säure und Quecksilberchlorid.

$$2NH^2HgCl + 4HNO^3 =$$

Mercuri-ammoniumchlorid; Salpetersäure

$$Hg(NO^3)^2 + 2[(NH^4)NO^3] + HgCl^2$$

Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat); Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat); Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)

5) Jod, sowie Chlor und Brom wirken sehr heftig auf das Mercuriammoniumchlorid ein, indem Stickstoff und Ammoniak entweichen, Quecksilberchlorid und Chlorammonium sich bilden und ein Teil Quecksilber an das betreffende Haloid tritt.

$$9NH^2HgCl + 6J^2 =$$

Mercuri-ammoniumchlorid; Jod

$$2NH^3 + 2N^2 + 6HgJ^2 + 3NH^4Cl + 3HgCl^2$$

Ammoniak; Stickstoff; Quecksilberjodid (Mercurijodid); Chlor-ammonium (Ammonium-chlorid); Quecksilber-chlorid (Mercuri-chlorid)

Deutsche Pharmac. Hydrargyrum praecipitatum album.

Darstellung. 2 Teile Quecksilberchlorid löse man in 40 Teilen warmen Wassers und giefse nach dem Erkalten 3 Teile Ammoniak oder so viel unter Umrühren zu, dafs dasselbe wenig vorwalte. Den Niederschlag sammle man auf einen Filter und wasche ihn nach dem Ablaufen der Flüssigkeit mit 18 Teilen Wasser, worauf man ihn von Licht geschützt bei 30^0 trocknet.

Formel siehe bei Darstellung von Mercuriammoniumchlorid.

Prüfung. 1) Weifse Masse oder amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in erwärmter Salpetersäure, indem sich Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Ammonium bildet.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Mercuriammoniumchlorids Nr. 4.

2) Wird es mit Natronlauge erwärmt, so scheidet sich unter Entwicklung von Ammoniak gelbes Quecksilberoxyd ab.

NH^2HgCl	+	$NaOH$	=	NH^3	+	HgO	+	$NaCl$
Mercuri-ammoniumchlorid		Natriumhydroxyd		Ammoniak		Quecksilberoxyd		Chlornatrium (Natrium-chlorid)

3) Beim Erhitzen im Probierrohre ist der weifse Präzipitat, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung flüchtig, indem Quecksilberchlorür sublimiert und Stickstoff und Ammoniak entweichen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Mercuriammoniumchlorids Nr. 3.

4) Mit gleich viel Wasser verdünnte Salpetersäure löse ihn beim Erwärmen auf (siehe Nr. 1); ein Rückstand könnte Quecksilberchlorür sein. An Wasser oder Weingeist darf er nichts abgeben. Wird das Präparat damit geschüttelt, so darf die abfiltrierte Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand von Chlorammonium oder Quecksilberchlorid hinterlassen.

Oesterr. Pharmac. Hydrargyrum bichloratum ammoniatum.
(Hydrargyrum amidato bichloratum. Hydrargyrum ammoniatum. Mercurius praecipitatus albus.)

Darstellung. 50 gr ätzendes Quecksilberchlorid löse man in 1000 Teilen Wasser. Die filtrierte Lösung mische man mit 75 gr Ammoniak unter beständigem Umrühren. Den Niederschlag sammle man auf einem Filter, wasche mit wenig kaltem Wasser, presse ihn aus und trockne an einem dunkeln Orte.

Formel siehe bei Darstellung von Mercuriammoniumchlorid.

Prüfung. Er sei sehr weifs, im Probierröhrchen erhitzt, vollständig flüchtig; er soll mit einer Lösung von Natriumhydroxyd erhitzt Ammoniak entwickeln und gelb werden, indem sich Quecksilberoxyd bildet, Ammoniak entweicht und Chlornatrium sich löst.

Formel siehe bei Prüfung von Hydrarg. praecipitat. album (Deutsche Pharmac.) Nr. 2.

Mercuridiammoniumchlorid (schmelzbarer, weifser Präzipitat).

$$\left.\begin{matrix} NH^3 \\ NH^3 \end{matrix}\right\} HgCl^2$$

Man kann die Verbindung betrachten als 2 Moleküle Chlorammonium, in welchen 2 Atome Wasserstoff durch ein zweiwertiges Quecksilberatom ersetzt sind.

Bildung und Darstellung. 1) Wird Mercuriammoniumchlorid mit einer Lösung von Chlorammonium erwärmt, so entwickelt sich Ammoniak und Quecksilberchlorid geht in Lösung; beim Erkalten scheidet sich Mercuridiammoniumchlorid aus.

$2NH^2HgCl$	+	$2NH^4Cl$	=
Mercuri-ammoniumchlorid		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)	

$(NH^3)^2HgCl^2$	+	$2NH^3$	+	$HgCl^2$
Mercuri-diammoniumchlorid		Ammoniak		Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)

2) Versetzt man eine Auflösung von gleichen Teilen Quecksilberchlorid und Chlorammonium mit einer Auflösung von kohlensaurem Natrium, so scheidet sich Mercuridiammoniumchlorid aus.

$$HgCl^2 + 2NH^4Cl + Na^2CO^3 =$$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

$$(NH^3)^2HgCl^2 + 2NaCl + CO^2 + H^2O$$

Mercuri-diammoniumchlorid — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

Eigenschaften. Das Mercuridiammoniumchlorid ist ein krystallinisches, weißes Pulver, das beim Erhitzen schmilzt, Ammoniak und Stickstoff entwickelt, während ein Gemenge von Quecksilberchlorid, Quecksilberchlorür und Chlorammonium sublimiert.

$$8(NH^3)^2HgCl^2 = 8NH^3 + N^2 +$$

Mercuri-diammoniumchlorid — Ammoniak — Stickstoff

$$2HgCl^2 + 3Hg^2Cl^2 + 6NH^4Cl$$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

Verbindungen des Quecksilbers mit Jod.

Quecksilberjodür Hg^2J^2 = ~~Hg~~J^2
Quecksilberjodid HgJ^2.

Quecksilberjodür (Mercurojodid).

$$Hg^2J^2 = \text{\sout{Hg}}J^2.$$

Molekulargewicht = 654.

Darstellung. 1) Man reibt Quecksilber mit Jod zusammen, indem man letzteres allmählich zusetzt und das Gemisch mit Weingeist befeuchtet. Zeigen sich keine Quecksilberkügelchen mehr, so wäscht man das gebildete Quecksilberjodür mit Weingeist aus, um anhängendes Quecksilberjodid zu entfernen, und trocknet an einem dunkeln Orte.

Beim Zusammenreiben von Jod und Quecksilber entsteht zuerst Quecksilberjodid (a) und dieses wird bei längerem Reiben mit Quecksilber zu Quecksilberjodür (b).

a. $$Hg + J^2 = HgJ^2$$

Quecksilber (200) — Jod (2 . 127) — Quecksilberjodid (Mercurijodid) (454)

b. $$HgJ^2 + Hg = Hg^2J^2$$

Quecksilberjodid (Mercurijodid) (454) — Quecksilber (200) — Quecksilberjodür (Mercurojodid) (654)

2) Man reibt Quecksilberjodid mit Quecksilber zusammen, bis die

Masse gelblichgrün geworden, und entfernt noch vorhandenes Quecksilberjodid durch Waschen mit Weingeist.

Formel siehe oben Nr. 1 b.

3) Man fügt eine weingeistige Jodkaliumlösung allmählich zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und wäscht den Niederschlag von Quecksilberjodür mit Weingeist aus.

$$Hg^2(NO^3)^2 . 2H^2O + 2KJ =$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) (560); Jodkalium (Kaliumjodid) (2 . 166)

$$Hg^2J^2 + 2KNO^3 + 2H^2O$$

Quecksilberjodür (Mercurojodid); Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat); Wasser

Eigenschaften. 1) Das Quecksilberjodür ist ein gelblichgrünes oder gelbes Pulver, das in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist. Bei 290° schmilzt es, und vorsichtig weiter erhitzt sublimiert es, gelbe Krystalle bildend. Stärker erhitzt zerfällt es in Quecksilber und Quecksilberjodürjodid.

$$3Hg^2J^2 = 2Hg + Hg^2J^2 . 2HgJ^2$$

Quecksilberjodür (Mercurojodid); Quecksilber; Quecksilberjodürjodid

2) Am Lichte wird es dunkelgrün bis braun, indem es in Quecksilber und Quecksilberjodid zerfällt.

$$Hg^2J^2 = HgJ^2 + Hg$$

Quecksilberjodür (Mercurojodid); Quecksilberjodid (Mercurijodid); Quecksilber

3) Heifse Salpetersäure löst es unter Bildung einer Doppelverbindung von Quecksilberjodid und salpetersaurem Quecksilberoxyd, die beim Erkalten in weifsen Krystallen sich ausscheidet.

$$Hg^2J^2 + 4HNO^3 =$$

Quecksilberjodür (Mercurojodid); Salpetersäure

$$[HgJ^2 + Hg(NO^3)^2] + 2H^2O + 2NO^2$$

Doppelverbindung von Quecksilberjodid mit salpetersaurem Quecksilberoxyd; Wasser; Stickstoffdioxyd

4) In Jodkaliumlösung löst es sich unter Bildung von Quecksilberjodid-Kalium und Quecksilber bleibt zurück.

$$Hg^2J^2 + KJ = HgKJ^3 + Hg$$

Quecksilberjodür (Mercurojodid); Jodkalium (Kaliumjodid); Quecksilberjodid-Kalium (Kaliummercurijodid); Quecksilber

---

Deutsche Pharmac. Hydrargyrum jodatum.

Darstellung. 8 Teile gereinigtes Quecksilber und 5 Teile Jod werden unter Besprengung mit einigen Tropfen Weingeist zusammengerieben, indem man Jod allmählich zusetzt, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen und das Pulver gleichmäfsig grünlichgelb geworden. Sodann wird mit Weingeist ausgewaschen und bei Lichtabschlufs getrocknet.

Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberjodür Nr. 1 a und b.

Prüfung. 1) Grünlichgelbes, amorphes Pulver, spez. Gew. 7,6, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether. Mit Schwefelsäure und Braunstein (Mangansuperoxyd) erwärmt, entwickelt es reichlich Joddämpfe.

$Hg^2 J^2$	+	$Mn O^2$	+	$2 H^2 S O^4$	=
Quecksilberjodür (Mercurojodid)		Mangansuperoxyd		Schwefelsäure	

J^2	+	$Hg^2 S O^4$	+	$Mn S O^4$	+	$2 H^2 O$
Jod		Schwefelsaures Quecksilberoxydul (Mercurosulfat)		Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Wasser

2) Es sei in der Wärme flüchtig (a). Mit 20 Teilen Weingeist geschüttelt gebe es ein Filtrat, das durch Schwefelwasserstoffwasser kaum verändert werde. Enthält das Präparat Quecksilberjodid, so löst sich dieses in Weingeist und wird durch Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber gefällt (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberjodürs Nr. 1.*

b. $Hg J^2$	+	$H^2 S$	=	$Hg S$	+	$2 H J$
Quecksilberjodid (Mercurijodid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid)		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

Oesterr. Pharmac. Hydrargyrum jodatum flavum.

(Hydrargyrum subjodatum. Protojoduretum Hydrargyri. Hydrargyri Jodidum viride. Mercurius jodatus flavus. Joduretum hydrargyrosum.)

Darstellung. 16 gr Quecksilber und 10 gr Jod werden mit 90prozentigem Weingeist befeuchtet und so lange zusammengerieben, bis alle Metallkügelchen verschwunden, worauf es mit kochendem Weingeist gewaschen und an einem dunkeln Orte getrocknet wird.

Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberjodür Nr. 1 a und b.

Prüfung. Es sei ein grünlich-gelbes, in Wasser und in Weingeist unlösliches Pulver, das beim Erhitzen vollständig verdampft (a). Bei Zutritt von Licht wird es zersetzt, indem es in Quecksilberjodid und Quecksilber zerfällt (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberjodürs Nr. 1.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 2.*

Quecksilberjodid (Mercurijodid).

$Hg J^2$.

Molekulargewicht = 454.

Darstellung. 1) Versetzt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Jodkaliumlösung, so scheidet sich Quecksilberjodid aus.

$Hg Cl^2$	+	$2 K J$	=	$Hg J^2$	+	$2 K Cl$
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) (271)		Jodkalium (Kaliumjodid) (2.166)		Quecksilberjodid (Mercurijodid) (454)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

2) Wird in erwärmten Weingeist bei Gegenwart von Quecksilber Jod eingetragen, so scheidet sich beim Erkalten Quecksilberjodid aus.

Hg	$+$	J^2	$=$	HgJ^2
Quecksilber (200)		Jod (2 . 127)		Quecksilberjodid (Mercurijodid) (454)

Eigenschaften. 1) Das Quecksilberjodid stellt ein scharlachrotes, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser fast unlöslich, löslich aber in Weingeist, Aether und Chloroform ist. Auch in einer Lösung von Jodkalium ist es löslich unter Bildung von Quecksilberjodidkalium. Die heifs gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten zuerst Quecksilberjodid in roten tetragonalen Prismen aus, worauf obige Doppelverbindung krystallisiert.

$2HgJ^2$	$+$	$2KJ$	$+$	$3H^2O$	$=$	$2HgKJ^3.3H^2O$
Quecksilberjodid (Mercurijodid)		Jodkalium (Kaliumjodid)		Wasser		Quecksilberjodid-Kalium (Kaliumquecksilberjodid)

2) Erhitzt schmilzt es und sublimiert in gelben Krystallen, welche rhombische Prismen darstellen. Erschüttert oder geritzt werden diese Krystalle rot, indem sie in die Krystallform übergehen, in welcher das Quecksilberjodid aus Jodkaliumlösung krystallisiert (siehe oben Nr. 1). Es ist daher dimorph.

3) In Quecksilberchloridlösung löst es sich auf unter Bildung von Quecksilberchlorojodid.

HgJ^2	$+$	$HgCl^2$	$=$	$Hg^2J^2Cl^2$
Quecksilberjodid (Mercurijodid)		Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Quecksilberchlorojodid (Mercurichlorojodid)

4) Eine verdünnte Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd scheidet aus Quecksilberjodid ein Gemenge von Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxyjodid aus und Quecksilberjodid-Kalium geht in Lösung.

$10HgJ^2$	$+$	$6KOH$	$=$	$HgJ^2.3HgO$	$+$	$6HgKJ^3$	$+$	$3H^2O$
Quecksilberjodid (Mercurijodid)		Kaliumhydroxyd		Quecksilberoxyjodid und Quecksilberoxyd		Quecksilberjodid-Kalium (Kaliumquecksilberjodid)		Wasser

5) Kommt Quecksilberjodid mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit zusammen, so färbt es sich zuerst weifs, indem Quecksilberjodid-Ammoniak sich bildet (a). Dieses löst sich allmählich auf, ein Teil wird aber zerlegt in basisches Quecksilberammoniumjodid, das als rotbraunes Pulver zurückbleibt und Jodammonium, das gelöst wird (b). Erstere Verbindung bildet sich auch, wenn eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Quecksilberjodidkalium (Nefslers Reagens) mit Ammoniak zusammenkommt (c).

a.	HgJ^2	$+$	NH^3	$=$	$HgJ^2.NH^3$
	Quecksilberjodid (Mercurijodid)		Ammoniak		Quecksilberjodid-Ammoniak

b. $2(HgJ^2.NH^3)$ + $2NH^3$ + H^2O =
Quecksilberjodid-Ammoniak — Ammoniak — Wasser

$NH^2HgJ.HgO$ + $3NH^4J$
Basisches Quecksilberammoniumjodid (Oxydimercurammoniumjodid) — Jodammonium (Ammoniumjodid)

c. *Formel siehe bei Prüfung des Trinkwassers auf Ammoniak Nr. 2 Seite 50.*

Deutsche Pharmac. Hydrargyrum bijodatum.

Darstellung. 4 Teile Quecksilberchlorid löse man in 80 Teilen Wasser; ebenso 5 Teile Jodkalium in 15 Teilen Wasser. Beide Lösungen vermische man unter Umrühren, filtriere den Niederschlag ab, wasche ihn aus und trockne bei 100°.

Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberjodid Nr. 1.

Prüfung. 1) Scharlachrotes Pulver, beim Erhitzen in der Glasröhre gelb werdend, schmelzend, dann flüchtig; in 300 Teilen kalten und 20 Teilen siedenden Weingeistes, kaum in Wasser löslich.

2) Die erkaltete weingeistige Lösung sei farblos, reagiere nicht sauer und werde durch Ammoniak nur braun gefärbt, nicht getrübt. Eine saure Reaktion würde von Quecksilberchlorid herrühren. Die braune Färbung entsteht durch die Bildung eines Gemenges von basischem Quecksilberammoniumjodid und Quecksilberjodid-Ammoniak (a). Ist Quecksilberchlorid zugegen, so fällt Ammoniak gelbes basisches Quecksilberammoniumchlorid (b).

a. $3HgJ^2$ + $5NH^3$ + H^2O =
Quecksilberjodid (Mercurijodid) — Ammoniak — Wasser

$NH^2HgJ.HgO$ + $HgJ^2.NH^3$ + $3NH^4J$
Basisches Quecksilberammoniumjodid (Oxydimercurammoniumjodid) — Quecksilberjodid-Ammoniak — Jodammonium (Ammoniumjodid)

b. $2HgCl^2$ + $4NH^3$ + H^2O = $NH^2HgCl.HgO$ + $3NH^4Cl$
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Ammoniak — Wasser — Basisches Quecksilberammoniumchlorid (Oxydimercuriumchlorid) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

3) Mit Quecksilberjodid geschütteltes Wasser darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch salpetersaures Silber verändert werden. Wären Quecksilberchlorid oder fremde Metalle, wie Kupfer, Blei, zugegen, so würde im ersteren Falle ein Schwefelmetall gefällt (a); bei Gegenwart von Chlorkalium oder anderen Chlorverbindungen würde durch salpetersaures Silber Chlorsilber niedergeschlagen (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberchlorür auf trocknem Wege Nr. 1 c.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium bromatum Nr. 8 d Seite 295.*

Oesterr. Pharmac. Hydrargyrum bijodatum rubrum.

(Bijodatum Hydrargyri. Hydrargyrum perjodatum. Deuterojoduretum Hydrargyri. Joduretum hydrargyricum. Hydrargyrum jodatum rubrum. Mercurius jodatus ruber.)

Darstellung. 40 gr ätzendes Quecksilberchlorid löse man in 600 gr warmen destillierten Wassers und vermische mit einer Lösung von 50 gr Jodkalium in 200 gr destillierten Wassers. Den Niederschlag lasse man absetzen, wasche ihn sehr gut aus und trockne ihn bei gewöhnlicher Temperatur.

Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberjodid Nr. 1.

Prüfung. 1) Es sei ein feurig scharlachrotes Pulver, das in heißem Weingeist und in Wasser, welches Jodkalium oder Quecksilberchlorid gelöst ent-

hält, vollständig löslich ist. Im ersteren Falle entsteht Quecksilberjodid-Kalium (a), im letzteren Quecksilberchlorojodid (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Quecksilberjodids Nr. 1.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 3.*

2) Es soll in der Hitze schmelzen und beim Glühen sich vollständig verflüchtigen unter Entwicklung von Dämpfen, die sich beim Erkalten zu gelben Krystallen verdichten und hernach eine rote Färbung annehmen. Mit destilliertem Wasser geschüttelt soll eine Flüssigkeit erhalten werden, die filtriert ohne Rückstand in der Wärme des Wasserbades verdunstet. Ein Rückstand könnte von Chlorkalium oder Quecksilberchlorid herrühren.

Cyanquecksilber (Quecksilbercyanid).

$$Hg(CN)^2 = \begin{matrix} N''' \equiv C^{IV} \\ N''' \equiv C^{IV} \end{matrix} > Hg''.$$

Molekulargewicht = 252.

Darstellung. Man löst Quecksilberoxyd in wässeriger Cyanwasserstoffsäure und verdampft die Lösung zur Krystallisation.

HgO	+	$2H(CN)$	=	$Hg(CN)^2$	+	H^2O
Quecksilberoxyd		Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)		Cyanquecksilber (Quecksilbercyanid)		Wasser

Eigenschaften. 1) Das Cyanquecksilber krystallisiert in durchscheinenden tetragonalen Säulen, löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist und die Lösung reagiert sauer. Beim Erhitzen schmilzt es und zerfällt dann in Cyangas und Quecksilberdampf. Ein kleiner Teil des Cyans bleibt als Paracyan, eine polymere Verbindung des Cyans, zurück.

$Hg(CN)^2$	=	Hg	+	$(CN)^2$
Cyanquecksilber (Quecksilbercyanid)		Quecksilber		Cyan

2) Mit vielen Haloidsalzen und anderen Cyanverbindungen liefert das Cyanquecksilber Doppelsalze. Mit Quecksilberoxyd verbindet es sich in wässeriger Lösung zu löslichem Quecksilberoxycyanid.

$Hg(CN)^2$	+	HgO	=	$Hg^2(CN)^2O$
Cyanquecksilber (Quecksilbercyanid)		Quecksilberoxyd		Quecksilberoxycyanid

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Hydrargyrum cyanatum.**

1) Farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle, welche sich in 12,8 Teilen kalten, in 3 Teilen siedenden Wassers und in 14,5 Teilen Weingeist lösen, in Aether aber schwer löslich sind.

2) Mit gleich viel Jod in einer Glasröhre schwach erhitzt, gibt das Cyanquecksilber zuerst ein gelbes, dann rot werdendes Sublimat von Quecksilberjodid, und darüber lagern sich weifse, nadelförmige Krystalle von Jodcyan.

$$Hg(CN)^2 + 2J^2 = HgJ^2 + 2(CN)J$$

Cyanquecksilber (Quecksilbercyanid) + Jod = Quecksilberjodid (Mercurijodid) + Jodcyan (Cyanjodid)

3) Die wässerige, neutrale Lösung (1 = 20) darf, schwach mit Salpetersäure angesäuert und mit einigen Tropfen salpetersaurer Silberlösung versetzt, keinen Niederschlag geben, da Cyanquecksilber dadurch nicht gefällt wird. Ist Quecksilberchlorid vorhanden, so entsteht eine weifse Fällung von Chlorsilber.

Formel siehe bei Darstellung von Quecksilberchlorür auf trocknem Wege Nr. 1 b.

4) Auf Platinblech vorsichtig erhitzt mufs es sich ohne Rückstand verflüchtigen. Ein Rückstand würde von fremden Metallen herrühren.

Quecksilber und Schwefel.

Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid).

HgS.

Molekulargewicht = 232.

Es existiert eine schwarze und rote Modifikation des Schwefelquecksilbers.

A. Schwarze Modifikation.

Darstellung. 1) Beim Schütteln, Zusammenreiben oder durch Zusammenschmelzen von Quecksilber und Schwefel entsteht schwarzes Schwefelquecksilber.

$$2Hg + S^2 = 2HgS$$

Quecksilber (2 . 200) + Schwefel (2 . 32) = Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid) (2 . 232)

2) Wird die Lösung des Quecksilberchlorids oder eines Quecksilberoxydsalzes mit überschüssigem Schwefelwasserstoff (a) oder Schwefelammonium (b) versetzt, so scheidet sich schwarzes Schwefelquecksilber aus.

a. $$Hg(NO^3)^2 + H^2S = HgS + 2HNO^3$$

Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat) + Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) = Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid) + Salpetersäure

b. $$Hg(NO^3)^2 + 2(NH^4)SH = HgS + 2(NH^4)NO^3 + H^2S$$

Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat) + Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium) = Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid) + Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat) + Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Eigenschaften. 1) Die schwarze Modifikation des Schwefelquecksilbers stellt ein amorphes, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver dar. Wird dasselbe erhitzt, so sublimiert es und geht in die rote Modifikation über; ebenso beim Behandeln mit konzentrierter wässeriger Lösung von Mehrfach Schwefelalkalien.

2) Mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen verbindet sich das Schwefelquecksilber zu Doppelsalzen. Sie entstehen, wenn obige Salze mit einer nur geringen Menge Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium versetzt werden. Solche Verbindungen sind: $2HgS.HgCl^2$ = Mercurisulfochlorid, $2HgS.Hg(NO^3)^2$ = Mercurisulfonitrat etc.

B. Rote Modifikation (Zinnober).

Vorkommen. Das rote Schwefelquecksilber findet sich in rhomboedrischen Krystallen oder körnig-krystallinischen Massen in der Natur und besitzt den Namen Zinnober.

Darstellung. 1) Beim Erhitzen des schwarzen Schwefelquecksilbers sublimiert die rote Modifikation.

2) Wird ein Gemenge von schwarzem Schwefelquecksilber und Schwefel mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd digeriert, so wird Fünffach Schwefelkalium gebildet, welches die schwarze Modifikation des Schwefelquecksilbers in die rote überführt.

Formel siehe bei Darstellung der Polysulfide Nr. 2 a Seite 303.

Eigenschaften. 1) Das sublimierte Schwefelquecksilber stellt eine faserig krystallinische, rote Masse dar, die zerrieben ein feurig scharlachrotes Pulver gibt; das auf nassem Wege dargestellte ist ein scharlachrotes Pulver. Beim Erhitzen färbt es sich dunkel, wird aber beim Erkalten wieder rot. Geglüht sublimiert es. An der Luft erhitzt verbrennt der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid, das mit Quecksilberdampf entweicht.

$$HgS + O^2 = Hg + SO^2$$

HgS: Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid); O^2: Sauerstoff; Hg: Quecksilber; SO^2: Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

2) In Königswasser (Salpeter-Salzsäure) ist es unter Bildung von Quecksilberchlorid und Abscheidung von Schwefel löslich, welch' letzterer bei längerer Einwirkung der Säure zu Schwefelsäure wird.

$$6HgS + 4(3HCl + HNO^3) =$$

6HgS: Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid); $4(3HCl + HNO^3)$: Salpeter-Salzsäure (Königswasser)

$$6HgCl^2 + 3S^2 + 8H^2O + 4NO$$

$6HgCl^2$: Quecksilberchlorid (Mercurichlorid); $3S^2$: Schwefel; $8H^2O$: Wasser; 4NO: Stickoxyd

$$4NO + 2O^2 = 4NO^2$$

$2O^2$: Sauerstoff der Luft; $4NO^2$: Stickstoffdioxyd

3) Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, löst sich schwefel-

saures Quecksilberoxyd, Schwefel scheidet sich ab und Schwefligsäureanhydrid entweicht.

$$2 HgS + 4 H^2SO^4 = 2 HgSO^4 + S^2 + 2 SO^2 + 4 H^2O$$

Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Mercurisulfat) — Schwefel — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser

4) Mit fein zerteilten Metallen, wie Eisen, Zink, Kupfer, unter Wasser erhitzt, entziehen diese dem Schwefelquecksilber den Schwefel und Quecksilber wird frei.

$$HgS + Cu = CuS + Hg$$

Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid) — Kupfer — Schwefelkupfer (Kupfersulfid) — Quecksilber

Quantitative Bestimmung von Quecksilber.

1) Man fällt die Quecksilberoxydsalzlösung oder Quecksilberchloridlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoff, filtriert das Schwefelquecksilber ab, wäscht dasselbe, trocknet bei 100° und wägt.

Formel siehe bei Darstellung von schwarzem Schwefelquecksilber Nr. 2 a.

Die Berechnung auf Quecksilber geschieht auf folgende Weise:

HgS : Hg

232 : 200 = die gefundene Menge Schwefelquecksilber : x.

2) Man säuert die Quecksilberlösung stark mit Salzsäure an, versetzt, um etwa vorhandenes Quecksilberoxydsalz in Quecksilberoxydulsalz umzuwandeln, mit phosphoriger Säure (a) und läfst mehrere Stunden stehen. Die Salzsäure fällt aus dem Quecksilberoxydulsalz Quecksilberchlorür (b), das auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen wird.

a. $$2 Hg(NO^3)^2 + H^3PO^3 + H^2O =$$

Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat) — Phosphorige Säure — Wasser

$$Hg^2(NO^3)^2 + H^3PO^4 + 2 HNO^3$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) — Phosphorsäure — Salpetersäure

b. $$Hg^2(NO^3)^2 + 2 HCl = Hg^2Cl^2 + 2 HNO^3$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) — Salpetersäure

Da 1 Molekül Quecksilberchlorür (= 471) 2 Atome Quecksilber (= 2 . 200) enthält, so berechnet sich daraus das Quecksilber:

Hg^2Cl^2 : 2 Hg

471 : 400 = die gefundene Menge Quecksilberchlorür : x.

Kupfer. Cu.

Atomgewicht = 63,2; zweiwertig.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich in der Natur in grofser Menge gediegen in Nordamerika, Spanien, im Ural, Sibirien etc. Mit Sauerstoff verbunden findet es sich als Rotkupfererz und Schwarzkupfererz, mit Schwefel als Kupferglanz und Kupferindig, mit Schwefel und Eisen als Kupferkies und Buntkupfererz. Basisch kohlensaures Kupfer stellt Kupferlasur und Malachit dar.

Gewinnung und Darstellung. 1) Das Kupfer wird aus Rotkupfererz: Cu^2O, Kupferlasur: $2\,CuCO^3 . Cu(OH)^2$ und Malachit: $CuCO^3 . Cu(OH)^2$ durch Schmelzen mit Kohle, sowie aus Kupferkies: $Cu^2S . Fe^2S^3$ und Buntkupfererz: $3\,Cu^2S . Fe^2S^3$ durch Rösten und nachheriges Glühen mit Kohle und quarzhaltigen Zusätzen hüttenmännisch gewonnen.

2) Wird Kupferoxyd mit Kohle gelinde geglüht, so entweicht Kohlensäureanhydrid und Kupfer bleibt zurück (a). Auch beim Glühen von Kupferoxyd im Wasserstoffgase (b) oder von Kupferoxydul im Kohlenoxydgase (c) bleibt Kupfer zurück.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Kupferoxyd}}{2\,CuO} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} = \underset{\text{Kupfer}}{2\,Cu} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{CO^2}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Kupferoxyd}}{2\,CuO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H^2} = \underset{\text{Kupfer}}{2\,Cu} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

$$\text{c.}\quad \underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu^2O} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} = \underset{\text{Kupfer}}{2\,Cu} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{CO^2}$$

3) Oxalsaures Kupferoxyd hinterläfst beim Glühen Kupfer und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$$\underset{\text{Oxalsaures Kupferoxyd (Kupferoxalat)}}{CuC^2O^4} = \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{2\,CO^2}$$

4) Wird die angesäuerte Lösung des schwefelsauren Kupfers mit metallischem Eisen oder Zink zusammengebracht, so scheidet sich metallisches Kupfer aus unter Lösung von Zink- oder Eisensalz.

$$\underset{\text{Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)}}{CuSO^4} + \underset{\text{Zink}}{Zn} = \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)}}{ZnSO^4}$$

5) Wird die wässerige Lösung von schwefelsaurem Kupfer durch den galvanischen Strom zerlegt, so scheidet sich am negativen Pole

Kupfer metallisch ab, am positiven der Rest der Elemente: SO^4, der mit Wasser sich umsetzt in Schwefelsäure und Sauerstoff.

$CuSO^4$ Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)

Negativer Pol — Positiver Pol +

$$\underbrace{Cu}_{\text{Kupfer}} \quad \underbrace{SO^4}_{} + \underbrace{H^2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{H^2SO^4}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}}$$

Eigenschaften. 1) Das metallische Kupfer ist ein gelbrotes, glänzendes, dehn- und hämmerbares Metall, das in der Glühhitze schmilzt und dabei Sauerstoff absorbiert, der beim Erkalten unter Spratzen wieder entweicht. Wird Kupfer an der Luft geglüht, so überzieht es sich mit einer schwarzen Kruste von Kupferoxyd, die geringe Mengen Kupferoxydul enthält und beim Daraufschlagen abspringt (Kupferhammerschlag).

$$\underset{\text{Kupfer}}{2Cu} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Kupferoxyd}}{2CuO}$$

2) An feuchter Luft überzieht es sich mit einer grünen Schichte von basisch kohlensaurem Kupfer.

$$\underset{\text{Kupfer}}{2Cu} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{CO^2} = \underset{\text{Basisch kohlensaures Kupfer (Basisches Kupfercarbonat)}}{CuCO^3 . Cu(OH)^2}$$

3) Heifse konzentrierte Schwefelsäure löst Kupfer zu schwefelsaurem Kupfer unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid.

$$\underset{\text{Kupfer (63,2)}}{Cu} + \underset{\text{Schwefelsäure (2 . 98)}}{2H^2SO^4} = \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)}}{CuSO^4} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)}}{SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

4) In Salpetersäure löst sich Kupfer als salpetersaures Kupfer unter Freiwerden von Stickoxyd, das sogleich Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht. Nach dem Verdampfen der Lösung krystallisiert das Salz mit 3 Molekülen Wasser.

$$\underset{\text{Kupfer (3 . 63,2)}}{3Cu} + \underset{\text{Salpetersäure (8 . 63)}}{8HNO^3} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O} =$$

$$\underset{\text{Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat) (3 . 241,2)}}{3[Cu(NO^3)^2 . 3H^2O]} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO}$$

$$\underset{\text{Sauerstoff der Luft}}{O^2} — \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2}$$

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Kupfersuboxyd	Cu^4O
Kupferoxydul	Cu^2O
Kupferhydroxydul	$Cu^2(OH)^2$
Kupferoxyd	CuO
Kupferhydroxyd	$Cu(OH)^2$
Kupfersuperoxyd	CuO^2.

Das Kupfersuboxyd und Kupfersuperoxyd sind leicht zersetzbare Verbindungen.

Kupferoxydul (Cuprooxyd).

$$Cu^2O = \begin{matrix} Cu'' \\ | \\ Cu'' \end{matrix} \rangle O''$$

Molekulargewicht = 142,4.

Vorkommen. Das Kupferoxydul kommt als Mineral unter den Namen Rotkupfererz oder Cuprit vor.

Darstellung. 1) Man glüht ein Gemenge von feinverteiltem Kupfer und Kupferoxyd, wobei sich Kupferoxydul bildet.

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu^2O}$$

2) Wird Kupferchlorür und wasserfreies kohlensaures Natrium bei mäſsiger Hitze zusammengeschmolzen, so entsteht Kupferoxydul und Chlornatrium unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid. Das Chlornatrium wird durch Auslaugen der Schmelze entfernt.

$$\underset{\substack{\text{Kupferchlorür} \\ \text{(Cuprochlorid)}}}{Cu^2Cl^2} + \underset{\substack{\text{Kohlensaures} \\ \text{Natrium} \\ \text{(Natriumcarbonat)}}}{Na^2CO^3} = \underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu^2O} + \underset{\substack{\text{Chlornatrium} \\ \text{(Natriumchlorid)}}}{2NaCl} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-} \\ \text{anhydrid} \\ \text{(Kohlendioxyd)}}}{CO^2}$$

3) Beim Erwärmen einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit Natriumhydroxyd und Traubenzucker reduziert letzterer das sich zuerst bildende Kupferhydroxyd zu Kupferoxydul, das sich ausscheidet, und Oxydationsprodukte des Traubenzuckers und schwefelsaures Natrium gehen in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures} \\ \text{Kupfer} \\ \text{(Kupfersulfat)}}}{2CuSO^4} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{4NaOH} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} =$$

$$\underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu^2O} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures} \\ \text{Natrium} \\ \text{(Natriumsulfat)}}}{2Na^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \substack{\text{Oxydationsprodukte} \\ \text{des Traubenzuckers}}$$

Eigenschaften. 1) Das Kupferoxydul ist ein rotes Pulver, das beim Glühen an der Luft sich in Kupferoxyd verwandelt.

$$\underset{\text{Kupferoxydul}}{2\,Cu^2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Kupferoxyd}}{4\,CuO}$$

2) In Salzsäure löst es sich zu Kupferchlorür.

$$\underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu^2O} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffchlorid)}}}{2\,HCl} = \underset{\substack{\text{Kupferchlorür}\\ \text{(Cuprochlorid)}}}{Cu^2Cl^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

3) Mit verdünnten Oxysäuren bildet es Kupferoxydsalze, und ein Teil Kupfer scheidet sich metallisch ab.

$$\underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu^2O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Kupfer}\\ \text{(Kupfersulfat)}}}{CuSO^4} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Kupferhydroxydul.

$$Cu^2(OH)^2 = \begin{array}{l} Cu'' - O'' - H' \\ \;| \\ Cu'' - O'' - H' \end{array}$$

Darstellung. Wird eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure in überschüssige Natronlauge geschüttet, so scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Kupferhydroxydul ab, der sich leicht zersetzt.

$$\underset{\substack{\text{Kupferchlorür}\\ \text{(Cuprochlorid)}}}{Cu^2Cl^2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Kupferhydroxydul}}{Cu^2(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Chlornatrium}\\ \text{(Natriumchlorid)}}}{2\,NaCl}$$

Kupferoxyd (Cuprioxyd).

CuO.

Molekulargewicht = 79,2.

Vorkommen. Das Kupferoxyd findet sich als Mineral und zwar als Schwarzkupfererz und Kupferschwärze.

Darstellung. 1) Erhitzt man basisch kohlensaures Kupfer zur schwachen Rotglut, so entweichen Kohlensäureanhydrid und Wasser, während Kupferoxyd zurückbleibt.

$$\underset{\substack{\text{Basisch kohlensaures Kupfer}\\ \text{(Basisches Cupricarbonat)}\\ (220{,}4)}}{CuCO^3 . Cu(OH)^2} = \underset{\substack{\text{Kupferoxyd}\\ (2 . 79{,}2)}}{2\,CuO} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\ \text{anhydrid}\\ \text{(Kohlendioxyd)}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) Wird salpetersaures Kupfer in einen rotglühenden Tiegel eingetragen, so entweichen Sauerstoff und Stickstoffdioxyd und Kupferoxyd bleibt zurück.

$$2[Cu(NO^3)^2 . 3H^2O] = 2CuO + 4NO^2 + O^2 + 6H^2O$$

Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat) (2 . 241 . 2) — Kupferoxyd (2 . 79,2) — Stickstoffdioxyd — Sauerstoff — Wasser

3) Beim Eintragen einer heifsen Lösung von schwefelsaurem Kupfer in kochende Natronlauge scheidet sich wasserhaltiges Kupferoxyd ab, das nach dem Auswaschen schwach geglüht wird, um das Wasser zu vertreiben.

$$3(CuSO^4 . 5H^2O) + 6NaOH =$$

Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat) (3 . 249,2) — Natriumhydroxyd (6 . 40)

$$3CuO . H^2O + 3Na^2SO^4 + 17H^2O$$

Kupferoxyd (entsprechend 3 CuO = 3 . 79,2) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Wasser

Eigenschaften. 1) Das Kupferoxyd ist ein amorphes, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver. Wird Wasserstoff oder Kohlenoxyd über glühendes Kupferoxyd geleitet, so wird letzteres zu Kupfer reduziert, indem im ersteren Falle Wasser (a), im letzteren Kohlensäureanhydrid (b) gebildet wird.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Kupfer Nr. 2 b.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 c.*

2) Mit organischen Substanzen geglüht gibt das Kupferoxyd leicht Sauerstoff an den Wasserstoff und Kohlenstoff derselben ab unter Bildung von Wasser und Kohlensäureanhydrid, worauf seine Anwendung in der Elementaranalyse beruht.

$$3CuO + C + H^2 = CO^2 + H^2O + 3Cu$$

Kupferoxyd — Kohlenstoff, Wasserstoff (der organischen Substanz) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Kupfer

3) In Säuren löst es sich unter Bildung der entsprechenden Kupferoxydsalze und Wasser.

$$CuO + 2HNO^3 = Cu(NO^3)^2 + H^2O$$

Kupferoxyd — Salpetersäure — Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Cuprum oxydatum.

Darstellung. 10 Teile schwefelsaures Kupfer und 15 Teile kohlensaures Natrium werden jedes für sich in 50 Teilen heifsen Wassers gelöst, unter Um-

rühren gemischt und noch einige Minuten erwärmt, so dafs der Niederschlag sich am Boden des Gefäfses dicht ansammelt. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht.

Formel siehe bei Darstellung von Kupferoxyd Nr. 3.

Prüfung. Schwarzes, nicht krystallinisches, schweres Pulver, in verdünnter Salpetersäure leicht zu salpetersaurem Kupfer (a) löslich. Findet dabei Gasentwicklung statt, so ist basisch kohlensaures Kupfer zugegen (b); auch darf kein Rückstand bleiben.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Kupferoxyds Nr. 3.*

b.	$CuCO^3 . Cu(OH)^2$	+	$4HNO^3$	=	$2Cu(NO^3)^2$	+	CO^2	+	$3H^2O$
	Basisch kohlensaures Kupfer (Basisches Cupricarbonat)		Salpetersäure		Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

2) Wird ein Teil der salpetersauren Lösung mit Schwefelwasserstoff völlig ausgefällt, so scheidet sich Schwefelkupfer ab und das farblose Filtrat hinterlasse beim Verdunsten keinen Rückstand, der von kohlensaurem oder schwefelsaurem Natrium, von Eisen oder Zinkgehalt herrühren könnte.

$Cu(NO^3)^2$	+	H^2S	=	CuS	+	$2HNO^3$
Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelkupfer (Cuprisulfid)		Salpetersäure

3) Ein anderer Teil der salpetersauren Lösung mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt, gebe eine klare, tiefblaue Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak (a). War Eisen zugegen, so scheiden sich braune Flocken von Eisenhydroxyd aus (b).

a.	$Cu(NO^3)^2$	+	$4NH^3$	=	$Cu(NO^3)^2 . 4NH^3$
	Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat)		Ammoniak		Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak (Cuprinitrat-Ammoniak)

b.	$Fe^2(NO^3)^6$	+	$6NH^3$	+	$6H^2O$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$6(NH^4)NO^3$
	Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat)		Ammoniak		Wasser		Eisenhydroxyd		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

4) 1 gr Kupferoxyd mit 1 ccm schwefelsaurer Eisenoxydullösung (1 = 3) übergossen, darf, wenn 1 ccm Schwefelsäure langsam zugefügt wird, keine braune Zwischenzone zeigen. Ist salpetersaures Kupfer zugegen, so wird dieses durch die Schwefelsäure zerlegt, indem Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird (a). Diese wirkt oxydierend auf einen Teil des Eisensalzes, wird dadurch zu Stickoxyd (b), das von einem anderen Teil des Eisensalzes mit brauner Farbe absorbiert wird *).

a.	$Cu(NO^3)^2$	+	H^2SO^4	=	$CuSO^4$	+	$2HNO^3$
	Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)		Salpetersäure

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 6 Seite 59.*

*) Da die braune Zwischenzone durch die dunkle Farbe des Kupferoxyds nur schwer zu erkennen ist, so stellt man die Prüfung besser auf folgende Weise an: 0,2 gr Kupferoxyd werden in 2 ccm verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung von starkem Erhitzen gelöst. Es bildet sich schwefelsaures Kupfer. Ist salpetersaures Kupfer zugegen, so wird die Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Werden nun 2 ccm schwefelsaurer Eisenoxydullösung (1 = 3) hinzugefügt, so darf, wenn 1 ccm Schwefelsäure unter diese Mischung geschichtet wird, keine rötliche oder braune Zwischenzone entstehen.

Kupferhydroxyd (Cuprihydroxyd).

$$Cu(OH)^2 = Cu''\begin{cases} O'' - H' \\ O'' - H' \end{cases} = Cu\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Darstellung. Wird die Lösung eines Kupferoxydsalzes in die verdünnte Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd gegossen, so scheidet sich hellblaues Kupferhydroxyd aus, das bei niedriger Temperatur getrocknet wird.

$$\underset{\text{Schwefelsaures Kupfer (Caprisulfat)}}{CuSO^4} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} = \underset{\text{Kupferhydroxyd}}{Cu(OH)^2} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)}}{Na^2SO^4}$$

Eigenschaften. 1) Bleibt frisch gefälltes Kupferhydroxyd längere Zeit mit Wasser beisammen oder wird es damit erhitzt, so verliert es Wasser und es entsteht schwarzes wasserhaltiges Kupferoxyd (a). Bei stärkerem Erhitzen geht es in Kupferoxyd über (b).

a. $$\underset{\text{Kupferhydroxyd}}{3Cu(OH)^2} = \underset{\text{Wasserhaltiges Kupferoxyd}}{3CuO . H^2O} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Kupferhydroxyd}}{Cu(OH)^2} = \underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) In Säuren ist es löslich unter Bildung entsprechender Kupferoxydsalze und Wasser.

$$\underset{\text{Kupferhydroxyd}}{Cu(OH)^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)}}{CuSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

3) In Ammoniak löst es sich unter Bildung von Kupferoxyd-Ammoniak.

$$\underset{\text{Kupferhydroxyd}}{Cu(OH)^2} + \underset{\text{Ammoniak}}{4NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Kupferoxyd-Ammoniak (Cuprammoniumhydroxyd)}}{CuO . (NH^4 . OH)^4}$$

Kupfersalze.

I. **Kupferoxydulsalze** (Cuprosalze).

In den Kupferoxydulsalzen und den entsprechenden Haloidverbindungen des Kupfers (Cuproverbindungen) sind zwei Atome Wasserstoff der Säure durch 2 Atome Kupfer vertreten, von deren 4 Affinitäten zwei durch gegenseitige Bindung gesättigt sind. Man bezeichnet dieses zweiwertige Doppelatom auch dadurch, dafs man das Symbol Cu durchstreicht: ~~Cu~~. Die Kupferoxydulsalze sind nur wenig bekannt, da sie sehr unbeständig sind und durch Aufnahme

von Sauerstoff leicht in basische Kupferoxydsalze übergehen. Sie entstehen beim Auflösen von Kupferhydroxydul in Oxysäuren.

II. Kupferoxydsalze (Cuprisalze).

In den Kupferoxydsalzen und den entsprechenden Haloidverbindungen des Kupfers (Cupriverbindungen) sind 2 Atome Wasserstoff der Säure durch 1 Atom des zweiwertigen Kupfers vertreten.

Erkennung. 1) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus Kupferoxydsalzen schwarzes Schwefelkupfer (a); dieses ist löslich in Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Kupfer (b), auch in einer Lösung von Cyankalium, indem sich Cyankupfer-Kalium bildet (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Cuprum oxydatum Nr. 2.*

b.	CuS	+	$2HNO^3$	=	$Cu(NO^3)^2$	+	H^2S
	Schwefelkupfer (Cuprisulfid)		Salpetersäure		Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

c.	CuS	+	$4K(CN)$	=	$Cu(CN)^2.2KCN$	+	K^2S
	Schwefelkupfer (Cuprisulfid)		Cyankalium (Kaliumcyanid)		Cyankupfer-Kalium (Kaliumkupfercyanid)		Schwefelkalium (Kaliumsulfid)

2) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen hellblaues Kupferhydroxyd (a); Zucker, Weinsäure und andere organische Körper verhindern diese Fällung. Das Kupferhydroxyd ist in Ammoniak unter Bildung von Kupferoxyd-Ammoniak löslich (b) und verwandelt sich beim Kochen mit überschüssigem Fällungsmittel in schwarzes wasserhaltiges Kupferoxyd (c).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Kupferhydroxyd.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Kupferhydroxyds Nr. 3.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 1 a.*

3) Kohlensaures Kalium und Natrium fällen basisch kohlensaures Kupfer.

$2CuSO^4$	+	$2Na^2CO^3$	+	H^2O	=	
Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Wasser		
$CuCO^3.Cu(OH)^2$	+	$2Na^2SO^4$	+	CO^2		
Basisch kohlensaures Kupfer (Basisches Cupricarbonat)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		

4) Ammoniak erzeugt zuerst einen grünblauen Niederschlag von basisch schwefelsaurem Kupfer (a), der sich in überschüssigem

Ammoniak unter Bildung eines Doppelsalzes mit intensiv lasurblauer Farbe wieder löst (b).

a. $4(CuSO^4 . 5H^2O)$ (Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)) $+$ $6NH^3$ (Ammoniak) $=$

$CuSO^4 . 3Cu(OH)^2$ (Basisch schwefelsaures Kupfer (Basisches Cuprisulfat)) $+$ $3(NH^4)^2SO^4$ (Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)) $+$ $14H^2O$ (Wasser)

b. $CuSO^4 . 3Cu(OH)^2$ (Basisch schwefelsaures Kupfer (Basisches Cuprisulfat)) $+$ $3(NH^4)^2SO^4$ (Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)) $+$ $10NH^3$ (Ammoniak) $=$

$4(CuSO^4 . 4NH^3 . H^2O)$ (Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (Cupriammoniumsulfat)) $+$ $2H^2O$ (Wasser)

5) Cyankalium erzeugt in Kupfersalzen einen gelbgrünlichen Niederschlag von Cyankupfer (a), der sich im Ueberschuſs von Cyankalium farblos löst, indem Cyankupfer-Kalium entsteht (b).

a. $CuSO^4$ (Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)) $+$ $2K(CN)$ (Cyankalium (Kaliumcyanid)) $=$ $Cu(CN)^2$ (Cyankupfer (Kupfercyanid)) $+$ K^2SO^4 (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat))

b. $Cu(CN)^2$ (Cyankupfer (Kupfercyanid)) $+$ $2K(CN)$ (Cyankalium (Kaliumcyanid)) $=$ $Cu(CN)^2 . 2K(CN)$ (Cyankupfer-Kalium (Kaliumkupfercyanid))

6) Ferrocyankalium erzeugt einen rotbraunen Niederschlag von Ferrocyankupfer, der unlöslich in Salzsäure ist.

$K^4Fe(CN)^6$ (Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanid)) $+$ $2CuSO^4$ (Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)) $=$ $Cu^2Fe(CN)^6$ (Ferrocyankupfer (Kupferferrocyanid)) $+$ $2K^2SO^4$ (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat))

7) Eisen und Zink scheiden aus Kupferoxydsalzen, am besten bei Gegenwart von Säuren, metallisches Kupfer ab.

Formel siehe bei Darstellung von Kupfer Nr. 4.

Wichtigere Kupferoxydsalze.

Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat).

$$CuSO^4 . 5H^2O = S''\begin{matrix} \diagup O'' - O'' \diagdown \\ \diagdown O'' - O'' \diagup \end{matrix} Cu'' + 5H^2O =$$

$$SO^2 \Big\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Cu + 5H^2O$$

Molekulargewicht = 249,2.

Vorkommen. Das schwefelsaure Kupfer findet sich selten als

Mineral, Kupfervitriol genannt. Auch in Grubenwässern findet es sich gelöst neben schwefelsaurem Eisenoxydul, entstanden durch Verwitterung von Kupferkies und schwefelhaltigen Kupfererzen.

I. Rohes schwefelsaures Kupfer (roher Kupfervitriol).

1) Wird Kupferkies, eine Verbindung von Schwefelkupfer und Schwefeleisen, geröstet, so entsteht schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupfer (a); ersteres oxydiert sich weiter zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd (b) oder zu Eisenoxyd unter Entweichen von Schwefelsäureanhydrid (c). Wird die geröstete Masse mit Wasser behandelt, so bleiben die Eisenverbindungen zurück, während sich schwefelsaures Kupfer löst und durch Krystallisation gewonnen wird.

a. $Cu^2S . Fe^2S^3 + 8O^2 = 2CuSO^4 + 2FeSO^4$

Kupferkies; Sauerstoff; Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat); Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)

b. $4FeSO^4 + O^2 = 2[Fe^2(SO^4)^2O]$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat); Sauerstoff; Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat)

c. $4FeSO^4 + O^2 = 2Fe^2O^3 + 4SO^3$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat); Sauerstoff; Eisenoxyd; Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd)

2) Man bringt alte Kupferbleche in Flammenöfen zum Glühen und streut Schwefelpulver darauf, wobei sich Kupfersulfür bildet (a). Wird dieses geröstet, so entsteht schwefelsaures Kupfer und Kupferoxyd (b). Beim Behandeln der gerösteten Masse mit verdünnter Schwefelsäure wird das Kupferoxyd als schwefelsaures Kupfer gelöst (c). Die Lösung wird zur Krystallisation verdampft.

a. $4Cu + S^2 = 2Cu^2S$

Kupfer; Schwefel; Kupfersulfür (Cuprosulfid)

b. $2Cu^2S + 5O^2 = 2CuSO^4 + 2CuO$

Kupfersulfür (Cuprosulfid); Sauerstoff; Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat); Kupferoxyd

c. $CuO + H^2SO^4 = CuSO^4 + H^2O$

Kupferoxyd; Schwefelsäure; Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat); Wasser

3) Kupferhammerschlag, der ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferoxydul darstellt, wird geröstet, wobei das Kupferoxydul zu

Kupferoxyd wird (a). Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen (b) und die Lösung zur Krystallisation verdampft.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Kupferoxyduls Nr. 1.*

b. *Formel siehe oben Nr. 2 c.*

II. **Reines schwefelsaures Kupfer** (reiner Kupfervitriol).

Darstellung. 1) Roher gepulverter Kupfervitriol wird mit Salpetersäure befeuchtet und nahe bis zum Glühen erhitzt, bis kein Stickstoffdioxyd mehr entweicht. Das stets vorhandene schwefelsaure Eisenoxydul wird dadurch in basisch schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, das beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser zurückbleibt. Die filtrierte Lösung wird zur Krystallisation verdampft.

$$2FeSO^4 + 2HNO^3 = Fe^2(SO^4)^2O + 2NO^2 + H^2O$$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) + Salpetersäure = Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat) + Stickstoffdioxyd + Wasser

2) Roher gepulverter Kupfervitriol wird mit etwas Salpetersäure befeuchtet und zur Trockne verdampft. Es wird dadurch das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd und basisch schwefelsaures Eisenoxyd übergeführt (a). Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt letzteres zurück. Von der filtrierten Lösung wird ein kleiner Teil durch Natriumhydroxyd gefällt, das ausgeschiedene Kupferhydroxyd (b) zur übrigen Lösung zugesetzt und digeriert. Das schwefelsaure Eisenoxyd setzt sich mit dem Kupferhydroxyd um in schwefelsaures Kupfer und Eisenhydroxyd, das sich ausscheidet (c). Die filtrierte Lösung wird zur Krystallisation gebracht.

a. $$6FeSO^4 + 2HNO^3 + 2H^2O =$$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) + Salpetersäure + Wasser =

$$Fe^2(SO^4)^3 + Fe^2(SO^4)^3 . Fe^2(OH)^6 + 2NO$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) + Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat) + Stickoxyd

$$O^2 — 2NO^2$$

Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

b. *Formel siehe bei Darstellung von Kupferhydroxyd.*

c. $$Fe^2(SO^4)^3 + 3Cu(OH)^2 = Fe^2(OH)^6 + 3CuSO^4$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) + Kupferhydroxyd = Eisenhydroxyd + Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)

3) Man löst Kupferdrehspäne in erwärmter Schwefelsäure und verdampft die filtrierte Lösung zur Krystallisation. Bei der Lösung

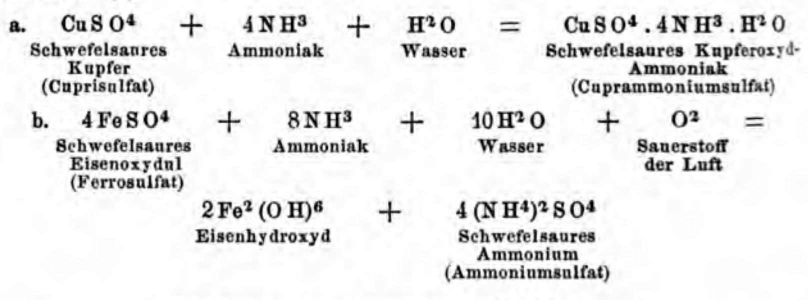
entweicht Schwefligsäureanhydrid (a). Oder man löst Kupfer in einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, wobei Stickoxyd frei wird, das aus der Luft Sauerstoff anzieht und als Stickstoffdioxyd entweicht (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Kupfers Nr. 3.*



Deutsche Pharmac. Prüfung von **Cuprum sulfuricum crudum.**

Blaue, meist grofse, durchsichtige Krystalle, oder auch krystallinische Krusten, wenig verwitternd, löslich in 3,5 Teilen kalten und 1 Teil siedenden Wassers. Die Lösung reagiert sauer und gibt mit überschüssigem Ammoniak eine tief blaue, klare oder fast klare Flüssigkeit, indem sich schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak bildet (a). Bei Gegenwart von schwefelsaurem Eisenoxydul wird Eisenhydroxydul gefällt, das sich aber durch den Sauerstoff der Luft sogleich in Eisenhydroxyd verwandelt (b).



Prüfung von **Cuprum sulfuricum.**

1) Blaue, durchsichtige Krystalle, in trockner Luft wenig verwitternd, löslich in 3,5 Teilen kalten und 1 Teil siedenden Wassers, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung gibt mit salpetersaurem Baryum einen weifsen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a), mit Ammoniak im Ueberschusse eine klare, tief blaue Flüssigkeit, welche schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak enthält (b). Bei Gegenwart von Eisen würde sich Eisenhydroxyd abscheiden (c).

a. $CuSO^4 + Ba(NO^3)^2 = BaSO^4 + Cu(NO^3)^2$

$CuSO^4$	$Ba(NO^3)^2$	$BaSO^4$	$Cu(NO^3)^2$
Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)	Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)	Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)	Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Cuprum sulfuric. crud. a.*

c. *Formel siehe ebenda b.*

2) Wird das Kupfer aus wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer gefällt (a), so hinterlasse das farblose Filtrat nach dem Ab-

dampfen keinen Rückstand. Derselbe könnte von Eisen, Zink, Alkalien oder Erden herrühren, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

$CuSO^4$	+	H^2S	=	CuS	+	H^2SO^4
Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelkupfer (Cuprisulfid)		Schwefelsäure

Oesterr. Pharmac. Cuprum sulfuricum.

(Sulfas Cupri crystallisatus. Vitriolum coeruleum.)

Prüfung. 1) Blaue, triclinische Krystalle, die an der Luft wenig verwittern und in Wasser leicht löslich sind.

2) Die wässerige Lösung darf durch überschüssig zugesetztes Ammoniak keinen Niederschlag abscheiden. Auf Zusatz von Ammoniak löst sich schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (a). Ist schwefelsaures Eisenoxydul zugegen, so wird Eisenhydroxydul ausgeschieden, das aber durch den Sauerstoff der Luft sogleich sich in Eisenhydroxyd verwandelt (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Cuprum sulfuric. crud. a.*

b. *Formel siehe ebenda b.*

3) Wird die wässerige Lösung mit Natriumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion versetzt, so scheidet sich alles Kupfer als Kupferhydroxyd aus (a). Ist schwefelsaures Zink zugegen, so löst sich dieses als Zinkoxydnatrium auf (b) und das Filtrat gibt mit Schwefelammonium eine weifse Fällung von Schwefelzink (c).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Kupferhydroxyd.*

b. $ZnSO^4$	+	$4NaOH$	=	$Zn(ONa)^2$	+	Na^2SO^4	+	$2H^2O$
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Natriumhydroxyd		Zinkoxydnatrium		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Wasser

c. $Zn(ONa)^2$	+	$2(NH^4)SH$	=
Zinkoxydnatrium		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)	

ZnS	+	$2NaOH$	+	$2NH^3$	+	H^2S
Schwefelzink (Zinksulfid)		Natriumhydroxyd		Ammoniak		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat).

$$Cu(NO^3)^2 . 3H^2O = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>\!N^v - O'' \;\; \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>\!N^v - O'' \Big> Cu'' + 3H^2O =$$

$$\left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Cu . 3H^2O$$

Molekulargewicht = 241,2.

Darstellung. 1) Man löst Kupfer in Salpetersäure unter gelindem Erwärmen auf, wobei sich salpetersaures Kupfer, Wasser und

Stickoxyd bildet, welch' letzteres sogleich Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht. Die Lösung wird durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Kupfers Nr. 4.

Eigenschaften. 1) Das salpetersaure Kupfer stellt blaue, rhombische Prismen dar, die in Wasser und in Weingeist löslich sind und an feuchter Luft zerfliefsen. Bis 100° erhitzt entweicht Wasser und Salpetersäure und es bleibt grünes, basisch salpetersaures Kupfer zurück (a). Bei Glühhitze entweicht Stickstoffdioxyd und Sauerstoff und Kupferoxyd bleibt im Rückstand (b).

a. $2[Cu(NO^3)^2 . 3H^2O] = Cu^2(NO^3)(OH)^3 + 3HNO^3 + 3H^2O$

Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat) — Basisch salpetersaures Kupfer (Basisches Cuprinitrat) — Salpetersäure — Wasser

b. *Formel siehe bei Darstellung von Kupferoxyd Nr. 2.*

2) In konzentrierter Ammoniakflüssigkeit löst es sich mit tief blauer Farbe auf unter Bildung von salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak.

$Cu(NO^3)^2 . 3H^2O + 4NH^3 = Cu(NO^3)^2 . 4NH^3 + 3H^2O$

Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat) — Ammoniak — Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak (Cuprammoniumnitrat) — Wasser

Kohlensaures Kupfer.

Ein neutrales Salz von der Formel $CuCO^3$ ist nicht bekannt. Basisch kohlensaures Kupfer findet sich in der Natur als Mineral, nämlich als Malachit von der Zusammensetzung $Cu^2CO^3(OH)^2$ und als Kupferlasur $Cu^3(CO^3)^2(OH)^2$.

Basisch kohlensaures Kupfer (Basisches Cupricarbonat).

$$Cu^2CO^3(OH)^2 = CuCO^3 . Cu(OH)^2 =$$

$$O'' = C^{IV} \begin{cases} O'' - Cu'' - O'' - H' \\ O'' - Cu'' - O'' - H' \end{cases} = CO \begin{cases} OCu \\ OCu \end{cases} \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Molekulargewicht = 220,8.

Bildung und Darstellung. 1) Läfst man Kupfer längere Zeit mit feuchter Luft in Berührung, so verbindet es sich mit der Kohlensäure, dem Sauerstoff und Wasser der Luft zu basisch kohlensaurem Kupfer. Das Kupfer überzieht sich dabei mit einer grünen Schichte (Kupferrost).

$$\underset{\text{Kupfer}}{2Cu} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\substack{\text{Basisch kohlensaures Kupfer}\\\text{(Basisches Cupricarbonat)}}}{CuCO^3 . Cu(OH)^2}$$

2) Versetzt man eine heifse Lösung von 12 Teilen krystallisiertem kohlensaurem Natrium in 50 Teilen Wasser mit einer Lösung von 10 Teilen schwefelsaurem Kupfer in 100 Teilen Wasser unter Umrühren, so scheidet sich basisch kohlensaures Kupfer aus, Kohlensäureanhydrid entweicht und schwefelsaures Natrium ist in Lösung. Der Niederschlag wird auf einem Filter gut ausgewaschen und dann getrocknet. Es findet unter dem Namen Mineralgrün in der Oelmalerei Verwendung.

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures Kupfer}\\\text{(Cuprisulfat)}\\(2 . 249{,}2)}}{2(CuSO^4 . 5H^2O)} + \underset{\substack{\text{Kohlensaures Natrium}\\\text{(Natriumcarbonat)}\\(2 . 286)}}{2(Na^2CO^3 . 10H^2O)} =$$

$$\underset{\substack{\text{Basisch kohlensaures Kupfer}\\\text{(Basisches Cupricarbonat)}\\(220{,}8)}}{CuCO^3 . Cu(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Natrium}\\\text{(Natriumsulfat)}}}{2Na^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{29H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Das basisch kohlensaure Kupfer ist ein hellgrünes Pulver, das in Wasser und Weingeist unlöslich ist und bei 300° Wasser und Kohlensäureanhydrid verliert unter Zurücklassung von Kupferoxyd.

Formel siehe bei Darstellung von Kupferoxyd Nr. 1.

2) In Säuren ist es unter Bildung von Kupfersalzen und Freiwerden von Kohlensäureanhydrid löslich (a). Auch in warmen Lösungen von saurem kohlensaurem Kalium, Natrium und Ammonium ist das basische Salz löslich, indem sich Doppelverbindungen bilden (b).

a. $$\underset{\substack{\text{Basisch kohlensaures Kupfer}\\\text{(Basisches Cupricarbonat)}}}{CuCO^3 . Cu(OH)^2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO^3} =$$

$$\underset{\substack{\text{Salpetersaures Kupfer}\\\text{(Cuprinitrat)}}}{2Cu(NO^3)^2} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

b. $$\underset{\substack{\text{Basisch kohlensaures Kupfer}\\\text{(Basisches Cupricarbonat)}}}{CuCO^3 . Cu(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Saures kohlensaures}\\\text{Ammonium}\\\text{(Ammoniumhydrocarbonat)}}}{2(NH^4)HCO^3} =$$

$$\underset{\substack{\text{Kohlensaures Kupferoxyd-}\\\text{Ammoniak}\\\text{(Cuprammoniumcarbonat)}}}{2(CuCO^3 . 2NH^3)} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Arsenigsaures Kupfer (Cupriarsenit).

$$CuHAsO^3 = As''' \begin{cases} O'' \\ O'' \\ O'' - H \end{cases} \!\!\!{>}Cu'' = O^2Cu . OH . As$$

Darstellung. Man löst 1 Teil Arsenigsäureanhydrid und

3 Teile kohlensaures Kalium in 14 Teilen kochendem Wasser. Es bildet sich metarsenigsaures Kalium (a). Giefst man diese Lösung in eine siedend heifse Lösung von 3 Teilen schwefelsaurem Kupfer in 40 Teilen Wasser, so scheidet sich ein zeisiggrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer aus (b). Das Salz findet als Scheeles Grün in der Malerei Anwendung.

a. *Formel siehe bei Darstellung der arsenigsauren Salze b Seite 163.*

b. $2KAsO^2$	+	$2CuSO^4$	+	K^2CO^3	+	H^2O	=
Metarsenigsaures Kalium (Kaliummetarsenit)		Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Wasser	

$2CuHAsO^3$	+	$2K^2SO^4$	+	CO^2
Arsenigsaures Kupfer (Cupriarsenit)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

Verbindungen des Kupfers mit Chlor.

Kupferchlorür Cu^2Cl^2
Kupferchlorid $CuCl^2$.

Kupferchlorür (Cuprochlorid).

$$Cu^2Cl^2 = \begin{matrix} Cu'' - Cl' \\ | \\ Cu'' - Cl' \end{matrix} = \not{Cu}Cl^2$$

Molekulargewicht = 197,4.

Darstellung. 1) Versetzt man eine Lösung von Kupferchlorid, welche freie Salzsäure enthält, mit Zinnchlorür, so scheidet sich Kupferchlorür aus.

$2CuCl^2$	+	$SnCl^2$	=	Cu^2Cl^2	+	$SnCl^4$
Kupferchlorid (Cuprichlorid)		Zinnchlorür (Stannochlorid)		Kupferchlorür (Cuprochlorid)		Zinnchlorid (Stannichlorid)

2) Leitet man Schwefligsäureanhydrid in eine konzentrierte Lösung gleicher Moleküle von schwefelsaurem Kupfer und Chlornatrium, so scheidet sich Kupferchlorür aus.

$2CuSO^4$	+	$2NaCl$	+	$2H^2O$	+	SO^2	=
Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Wasser		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)	

Cu^2Cl^2	+	$2NaHSO^4$	+	H^2SO^4
Kupferchlorür (Cuprochlorid)		Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat)		Schwefelsäure

3) Trägt man ein Gemenge von Kupferoxyd und Zinkstaub in konzentrierte Salzsäure portionenweise ein, so scheidet sich Kupferchlorür ab.

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{2\,CuO} + \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\(\text{Wasserstoffchlorid})}}{4\,HCl} =$$

$$\underset{\substack{\text{Kupferchlorür}\\(\text{Cuprochlorid})}}{Cu^2Cl^2} + \underset{\substack{\text{Chlorzink}\\(\text{Zinkchlorid})}}{ZnCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Das Kupferchlorür ist ein weifses, krystallinisches Pulver, das in Wasser unlöslich ist, löslich aber in konzentrierter Salzsäure. In Ammoniak löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die Kupferchlorür-Ammoniak enthält.

$$\underset{\substack{\text{Kupferchlorür}\\(\text{Cuprochlorid})}}{Cu^2Cl^2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH^3} = \underset{\substack{\text{Kupferchlorür-Ammoniak}\\(\text{Cuproammoniumchlorid})}}{Cu^2Cl^2 . 2\,NH^3}$$

2) An der Luft färbt sich das Kupferchlorür grün, indem es sich zum Teil in Kupferoxychlorid verwandelt.

$$\underset{\substack{\text{Kupferchlorür}\\(\text{Cuprochlorid})}}{2\,Cu^2Cl^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Kupferoxychlorid}}{2\,Cu^2OCl^2}$$

Kupferchlorid (Cuprichlorid).

$$CuCl^2 . 2\,H^2O = Cu''\begin{cases}Cl'\\Cl'\end{cases} + 2\,H^2O$$

Molekulargewicht = 170,2.

Darstellung. Wird Kupferoxyd in Salzsäure gelöst, so bildet sich Kupferchlorid und Wasser. Beim Verdampfen der Lösung krystallisiert das Salz aus.

$$\underset{\substack{\text{Kupferoxyd}\\(79,2)}}{CuO} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\(\text{Wasserstoffchlorid})\\(2 . 36,5)}}{2\,HCl} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\substack{\text{Kupferchlorid}\\(\text{Cuprichlorid})\\(170,2)}}{CuCl^2 . 2\,H^2O}$$

2) Löst man metallisches Kupfer in Salpeter-Salzsäure (Königswasser), so bildet sich Kupferchlorid, Wasser und Stickoxyd, das sogleich Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Kupfer}\\(3 . 79,2)}}{3\,Cu} + \underset{\substack{\text{Salpeter-Salzsäure}\\(2 . 63)\ (6 . 36,5)}}{2(HNO^3 + 3\,HCl)} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} =$$

$$3(CuCl^2 . 2H^2O) + 2NO$$
Kupferchlorid (Cuprichlorid) (3 . 170,2) — Stickoxyd

$$O^2 — 2NO^2$$
Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

Eigenschaften. 1) Das Kupferchlorid krystallisiert in grünen, quadratischen Säulen, die beim Erhitzen wasserfrei werden. Das wasserfreie Salz stellt ein gelbbraunes Pulver dar. Es ist sehr hygroskopisch, löst sich in Wasser und Weingeist; die weingeistige Lösung brennt mit grüner Flamme. In der Glühhitze zerfällt das Salz in Kupferchlorür und Chlor.

$$2CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + Cl^2$$
Kupferchlorid (Cuprichlorid) — Kupferchlorür (Cuprochlorid) — Chlor

2) Das Kupferchlorid bildet mehrere basische Salze, Kupferoxychloride. Versetzt man eine Lösung von Kupferchlorid mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kaliumhydroxyd, so scheidet sich basisches Kupferchlorid aus.

$$4CuCl^2 + 6KOH + H^2O =$$
Kupferchlorid (Cuprichlorid) — Kaliumhydroxyd — Wasser

$$CuCl^2 . 3CuO . 4H^2O + 6KCl$$
Basisches Kupferchlorid (Kupferoxychlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

3) Das wasserfreie Salz absorbiert trocknes Ammoniakgas und verwandelt sich in ein blaues Pulver, das die Zusammensetzung $CuCl^2 + 6NH^3$ besitzt. In konzentrierter Ammoniakflüssigkeit löst es sich mit blauer Farbe zu Kupferchlorid-Ammoniak, das aus dieser Lösung in Oktaëdern krystallisiert.

$$CuCl^2 + 4NH^3 + H^2O = CuCl^2 . 4NH^3 . H^2O$$
Kupferchlorid (Cuprichlorid) — Ammoniak — Wasser — Kupferchlorid-Ammoniak (Cuprichlorid-Ammoniak)

4) Mit Chlorkalium verbindet sich das Kupferchlorid zu einer krystallisierbaren Doppelverbindung von der Formel: $CuCl^2 . 2KCl . 2H^2O$; ebenso mit Chlorammonium: $CuCl^2 . 2NH^4Cl . 2H^2O$.

Verbindung des Kupfers mit Jod.

Es ist nur eine Verbindung bekannt, nämlich

Kupferjodür (Cuprojodid).

$$Cu^2J^2 = \begin{array}{l} Cu'' - J' \\ | \\ Cu'' - J' \end{array} = \text{~~Cu~~}J^2$$

Molekulargewicht = 380,4.

Darstellung. Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer, die Schwefligsäureanhydrid (a) oder schwefelsaures Eisenoxydul (b) enthält, mit Jodkaliumlösung, so scheidet sich bräunlich-weifses Kupferjodür ab.

a. $2CuSO^4 + SO^2 + 2KJ + 2H^2O =$
Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat) + Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) + Jodkalium (Kaliumjodid) + Wasser =

$Cu^2J^2 + 2KHSO^4 + H^2SO^4$
Kupferjodür (Cuprojodid) + Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) + Schwefelsäure

b. $2CuSO^4 + 2FeSO^4 + 2KJ =$
Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat) + Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) + Jodkalium (Kaliumjodid) =

$Cu^2J^2 + K^2SO^4 + Fe^2(SO^4)^3$
Kupferjodür (Cuprojodid) + Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) + Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)

Verbindung des Kupfers mit Cyan.

Kupfercyanür (Cuprocyanid).

$$Cu^2(CN)^2 = \begin{array}{l} N''' \equiv C^{IV} - Cu'' \\ \qquad\qquad\quad | \\ N''' \equiv C^{IV} - Cu'' \end{array}$$

Molekulargewicht = 178,4.

Darstellung. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit Cyankalium versetzt, so scheidet sich gelbgrünes Kupfercyanid aus (a), das aber bald weifs wird, indem es in Kupfercyanür und Cyangas zerfällt (b). Auch durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer, welche schweflige Säure enthält, mit Cyanwasserstoffsäure wird Kupfercyanür erhalten (c).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Kupferoxydsalze Nr. 5 a.*

b. $2Cu(CN)^2 = Cu^2(CN)^2 + (CN)^2$
Kupfercyanid (Cupricyanid) = Kupfercyanür (Cuprocyanid) + Cyan

c. $$2CuSO^4 + SO^2 + 2H(CN) + 2H^2O = Cu^2(CN)^2 + 3H^2SO^4$$

$2CuSO^4$	SO^2	$2H(CN)$	$2H^2O$	$Cu^2(CN)^2$	$3H^2SO^4$
Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)	Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)	Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)	Wasser	Kupfercyanür (Cuprocyanid)	Schwefelsäure

Eigenschaften. Das Kupfercyanür stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser unlöslich ist. In Cyankaliumlösung löst es sich leicht unter Bildung von Doppelsalzen, die verschiedene Zusammensetzung besitzen, wie $Cu^2(CN)^2 . K(CN)$, $Cu^2(CN)^2 . 2K(CN)$, $Cu^2(CN)^2 . 6K(CN)$.

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

Kupfersulfür Cu^2S
Kupfersulfid CuS.

Kupfersulfür (Cuprosulfid).

$$Cu^2S = \begin{matrix} Cu'' \\ | \\ Cu'' \end{matrix} \!\!> S'' = \text{~~Cu~~}S.$$

Vorkommen. Das Kupfersulfür findet sich in der Natur als Kupferglanz, dann mit anderen Schwefelmetallen verbunden, wie Schwefeleisen, als Kupferkies und Buntkupfererz, mit Schwefelantimon als Kupferantimonglanz etc.

Darstellung. 1) Wird Kupfersulfid im Wasserstoffgasstrome geglüht, so entweicht Schwefelwasserstoff und Kupfersulfür bleibt zurück.

$$2CuS + H^2 = Cu^2S + H^2S$$

$2CuS$	H^2	Cu^2S	H^2S
Kupfersulfid (Cuprisulfid)	Wasserstoff	Kupfersulfür (Cuprosulfid)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

2) Wird in eine Lösung von Kupferchlorür Schwefelwasserstoff eingeleitet, so fällt Kupfersulfür heraus.

$$Cu^2Cl^2 + H^2S = Cu^2S + 2HCl$$

Cu^2Cl^2	H^2S	Cu^2S	$2HCl$
Kupferchlorür (Cuprochlorid)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Kupfersulfür (Cuprosulfid)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

3) Werden 4 Teile fein verteiltes Kupfer mit 1 Teil Schwefel zusammengerieben, oder Kupfer im Schwefeldampf erhitzt (a) oder

ein Gemenge von Kupferoxyd und Schwefel geglüht (b), so bildet sich Kupfersulfür.

a. $4Cu$ (Kupfer) + S^2 (Schwefel) = $2Cu^2S$ (Kupfersulfür (Cuprosulfid))

b. $4CuO$ (Kupferoxyd) + $2S^2$ (Schwefel) = $2Cu^2S$ (Kupfersulfür (Cuprosulfid)) + $2SO^2$ (Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd))

Eigenschaften. Das Kupfersulfür bildet eine schwarzgraue Masse, die sehr leicht schmilzt. Mit kalter Salpetersäure behandelt löst sich salpetersaures Kupfer und Kupfersulfid scheidet sich aus (a), in heifser Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung von Schwefel (b).

a. $3Cu^2S$ (Kupfersulfür (Cuprosulfid)) + $8HNO^3$ (Salpetersäure) =

$3Cu(NO^3)^2$ (Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat)) + $3CuS$ (Kupfersulfid (Cuprisulfid)) + $4H^2O$ (Wasser) + $2NO$ (Stickoxyd)

$2NO$ + O^2 (Sauerstoff der Luft) — $2NO^2$ (Stickstoffdioxyd)

b. $6Cu^2S$ (Kupfersulfür (Cuprosulfid)) + $32HNO^3$ (Salpetersäure) =

$12Cu(NO^3)^2$ (Salpetersaures Kupfer (Cuprinitrat)) + $3S^2$ (Schwefel) + $16H^2O$ (Wasser) + $8NO$ (Stickoxyd)

$8NO$ + $4O^2$ (Sauerstoff der Luft) — $8NO^2$ (Stickstoffdioxyd)

Kupfersulfid (Cuprisulfid).

CuS.

Molekulargewicht = 95,2.

Vorkommen. Das Kupfersulfid findet sich in der Natur als Kupferindig.

Darstellung. 1) Wird die Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff versetzt, so scheidet sich Kupfersulfid aus.

Formel siehe bei Prüfung von Cuprum oxydatum Nr. 2.

2) Wird Kupfersulfür mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, so scheidet sich Kupfersulfid aus und salpetersaures Kupfer löst sich.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften des Kupfersulfürs a.

Eigenschaften. Das Kupfersulfid stellt ein braunschwarzes Pulver dar, das sich in heifser Salpetersäure unter Abscheidung von

Schwefel löst (a). In feuchtem Zustande oxydiert es sich leicht zu schwefelsaurem Kupfer (b). Im Wasserstoffgasstrome geglüht wird es zu Kupfersulfür (c).

a. $6\,CuS$ (Kupfersulfid (Cuprisulfid)) $+$ $16\,HNO^3$ (Salpetersäure) $=$

$6\,Cu(NO^3)^2$ (Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat)) $+$ $3\,S^2$ (Schwefel) $+$ $8\,H^2O$ (Wasser) $+$ $4\,NO$ (Stickoxyd)

$4\,NO$ + $2\,O^2$ (Sauerstoff der Luft) — $4\,NO^2$ (Stickstoffdioxyd)

b. CuS (Kupfersulfid (Cuprisulfid)) $+$ $2\,O^2$ (Sauerstoff) $=$ $CuSO^4$ (Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat))

c. *Formel siehe bei Darstellung von Kupfersulfür Nr. 1.*

D. Wismuthgruppe.

Wismuth Bi, Vanadin Va, Tantal Ta, Niobium Nb.

Wismuth. Bi.

Atomgewicht = 210; drei- und fünfwertig.

Vorkommen. Das Wismuth findet sich meistens gediegen, dann in Verbindung mit Schwefel als Wismuthglanz, mit Sauerstoff als Wismuthocker.

Gewinnung. 1) Durch Ausschmelzen des gediegenen Wismuths aus dem Gestein.

2) Auf nassem Wege wird Wismuth in Sachsen aus dem bei Gewinnung von Blei und Silber erhaltenen Rückstand gewonnen, der gegen 10% Wismuthoxyd enthält. Derselbe wird mit Salzsäure ausgezogen und die Lösung, welche Wismuthchlorid (a) enthält, mit Wasser vermischt. Es scheidet sich Wismuthoxychlorid aus und Chlorwasserstoff ist in Lösung (b). Das Wismuthoxychlorid wird getrocknet und mit kohlensaurem Natrium und Kohle geschmolzen. Wismuthmetall scheidet sich als Regulus ab, Chlornatrium geht in die Schlacke und Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd entweichen (c).

a. Bi_2O_3 (Wismuthoxyd) + $6HCl$ (Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)) = $2BiCl_3$ (Wismuthchlorid) + $3H_2O$ (Wasser)

b. $BiCl_3$ (Wismuthchlorid) + H_2O (Wasser) = $BiOCl$ (Wismuthoxychlorid) + $2HCl$ (Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid))

c. $2BiOCl$ (Wismuthoxychlorid) + Na_2CO_3 (Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)) + $3C$ (Kohlenstoff) =

$2Bi$ (Wismuth) + $2NaCl$ (Chlornatrium (Natriumchlorid)) + CO_2 (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)) + $3CO$ (Kohlenoxyd)

Reinigung des Wismuths. Das käufliche Wismuth enthält stets fremde Metalle, wie Blei, Antimon, auch Schwefel und Arsen beigemengt. Um es von diesen zu befreien, schmilzt man es mit salpetersaurem Natrium zusammen, wobei das Blei zu Bleioxyd, das Antimon zu Antimonsäure, das Arsen zu Arsensäure, der Schwefel zu Schwefelsäure und ein kleiner Teil Wismuth zu Wismuthoxyd oxydiert wird. Die Säuren verbinden sich mit dem Natrium des Salpeters zu Salzen, während Stickoxyd frei wird, das sogleich Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht (a). Man kocht hierauf die halberkaltete Masse mit verdünnter Natronlauge aus. Das Bleioxyd löst sich als Bleioxydnatrium (b); auch das antimonsaure, schwefelsaure und arsensaure Natrium geht in Lösung, und das Wismuthmetall bleibt mit einer kleinen Menge Wismuthoxyd ungelöst.

a. S_2 (Schwefel) + As_4 (Arsen) + $2Sb$ (Antimon) + $2Bi$ (Wismuth) + $3Pb$ (Blei) + $18NaNO_3$ (Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)) =

$2Na_2SO_4$ (Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)) + $4Na_3AsO_4$ (Arsensaures Natrium (Natriumarsenat)) + $2NaSbO_3$ (Antimonsaures Natrium (Natriumantimonat)) +

$3PbO$ (Bleioxyd) + Bi_2O_3 (Wismuthoxyd) + $18NO$ (Stickoxyd)

$9O_2$ (Sauerstoff der Luft) — $18NO_2$ (Stickstoffdioxyd)

b. PbO (Bleioxyd) + $2NaOH$ (Natriumhydroxyd) = $Pb(ONa)_2$ (Bleioxydnatrium) + H_2O (Wasser)

Eigenschaften. 1) Das Wismuth ist ein glänzendes, sprödes, weifses Metall mit einem Stich ins Rötliche, von grofsblättrigem Gefüge. An der Luft geglüht verbrennt es mit weifser Flamme zu Wismuthoxyd, einen gelben Rauch gebend.

$$\underset{\text{Wismuth}}{4\,Bi} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O^2} = \underset{\text{Wismuthoxyd}}{2\,Bi^2O^3}$$

2) Das Wismuth löst sich in Salpetersäure als salpetersaures Wismuth (a), in Königswasser als Wismuthchlorid (b), in heifser Schwefelsäure als schwefelsaures Wismuth (c).

a.
$$\underset{\substack{\text{Wismuth}\\(2\,.\,210)}}{2\,Bi} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\(8\,.\,63)}}{8\,HNO^3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H^2O} =$$

$$\underset{\substack{\text{Salpetersaures}\\\text{Wismuth}\\\text{(Wismuthnitrat)}\\(2\,.\,486)}}{2\left[Bi(NO^3)^3\,.\,5\,H^2O\right]} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO}$$

$$\underset{\substack{\text{Sauerstoff}\\\text{der Luft}}}{O^2} \text{ — } \underset{\substack{\text{Stickstoff-}\\\text{dioxyd}}}{2\,NO^2}$$

b.
$$\underset{\text{Wismuth}}{2\,Bi} + \underset{\substack{\text{Salpeter-Salzsäure}\\\text{(Königswasser)}}}{2(HNO^3 + 3\,HCl)} =$$

$$\underset{\text{Wismuthchlorid}}{2\,BiCl^3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO}$$

$$\underset{\substack{\text{Sauerstoff}\\\text{der Luft}}}{O^2} \text{ — } \underset{\substack{\text{Stickstoff-}\\\text{dioxyd}}}{2\,NO^2}$$

c.
$$\underset{\text{Wismuth}}{2\,Bi} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6\,H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Wismuth}\\\text{(Wismuthsulfat)}}}{Bi^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H^2O} + \underset{\substack{\text{Schwefligsäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Schwefel-}\\\text{dioxyd)}}}{3\,SO^2}$$

Wismuth und Sauerstoff.

Wismuthoxydul	Bi^2O^2	
Wismuthoxyd	Bi^2O^3	
Wismuthhydroxyd	$HBiO^2$	$= BiO(OH)$
Wismuthpentoxyd	Bi^2O^5	
Wismuthsäure	$BiO^2(OH)$.	

Wismuthoxydul.

$$Bi^2O^2 = \begin{array}{l} Bi''' = O'' \\ \mid \\ Bi''' = O'' \end{array}$$

Darstellung. Wird eine saure Lösung von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in verdünnte Kalilauge gegossen, so scheidet sich Wismuthoxydul aus und zinnsaures Kalium und Chlorkalium ist in Lösung.

$$2BiCl^3 + SnCl^2 + 10KOH =$$

Wismuthchlorid, Zinnchlorür (Stannochlorid), Kaliumhydroxyd

$$Bi^2O^2 + K^2SnO^3 + 8KCl + 5H^2O$$

Wismuthoxydul, Zinnsaures Kalium (Kaliumstannat), Chlorkalium (Kaliumchlorid), Wasser

Eigenschaften. Das Wismuthoxydul ist ein schwarzgraues, krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen verglimmt es zu gelbem Wismuthoxyd (a). Starke Säuren lösen Wismuthoxydul unter Abscheidung von Wismuth (b).

a. $$2Bi^2O^2 + O^2 = 2Bi^2O^3$$

Wismuthoxydul, Sauerstoff, Wismuthoxyd

b. $$3Bi^2O^2 + 12HNO^3 = 4Bi(NO^3)^3 + 2Bi + 6H^2O$$

Wismuthoxydul, Salpetersäure, Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat), Wismuth, Wasser

Wismuthoxyd.

$$Bi^2O^3 = O'' \begin{cases} Bi''' = O'' \\ Bi''' = O'' \end{cases} = \begin{matrix} BiO \\ BiO \end{matrix} \Big\} O$$

Molekulargewicht = 468.

In dieser Verbindung werden zwei einwertige Radicale, Bismuthyl BiO, mit 1 Atom des zweiwertigen Atoms Sauerstoff verbunden angenommen.

Vorkommen. Das Wismuthoxyd findet sich in der Natur als Wismuthocker oder Wismuthblüthe.

Darstellung. 1) Beim Verbrennen von Wismuth an der Luft oder im Sauerstoff bildet sich Wismuthoxyd.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Wismuths Nr. 1.

2) Wird kohlensaures oder salpetersaures Wismuth geglüht, so bleibt Wismuthoxyd zurück, indem in ersterem Falle Kohlensäureanhydrid, im letzteren Stickstoffdioxyd und Sauerstoff entweichen.

$$4Bi(NO^3)^3 = 2Bi^2O^3 + 12NO^2 + 3O^2$$

Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat), Wismuthoxyd, Stickstoffdioxyd, Sauerstoff

Eigenschaften. 1) Das Wismuthoxyd ist ein gelbes Pulver, das sich in Säuren unter Bildung der entsprechenden Salze löst.

$$Bi^2O^3 + 6HNO^3 = 2Bi(NO^3)^3 + 3H^2O$$

Wismuthoxyd, Salpetersäure, Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat), Wasser

2) Durch Wasserstoff oder Kohle wird es bei höherer Temperatur reduziert zu Wismuth, indem Wasser (a) oder Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd (b) entweichen.

a.	Bi^2O^3	+	$3H^2$	=	2Bi	+	$3H^2O$		
	Wismuthoxyd		Wasserstoff		Wismuth		Wasser		
b.	Bi^2O^3	+	2C	=	2Bi	+	CO^2	+	CO
	Wismuthoxyd		Kohlenstoff		Wismuth		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlenoxyd

Wismuthhydroxyd (Bismuthylhydroxyd).

$$HBiO^2 = O'' = Bi''' - O'' - H' = BiO(OH).$$

Molekulargewicht = 243.

Darstellung. Wird eine Auflösung von salpetersaurem Wismuth mit verdünnter Kalilauge versetzt, so scheidet sich Wismuthhydroxyd aus.

$Bi(NO^3)^3$	+	3KOH	=	$HBiO^2$	+	$3KNO^3$	+	H^2O
Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat)		Kaliumhydroxyd		Wismuth-hydroxyd		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)		Wasser

Eigenschaften. 1) Das Wismuthhydroxyd ist eine weifse amorphe Masse, die sich in Säuren unter Bildung von Wismuthsalzen löst.

$2HBiO^2$	+	$3H^2SO^4$	=	$Bi^2(SO^4)^3$	+	$4H^2O$
Wismuthhydroxyd		Schwefelsäure		Schwefelsaures Wismuth (Wismuthsulfat)		Wasser

2) Wird frisch gefälltes Wismuthhydroxyd in der alkalischen Flüssigkeit gekocht, so geht es in Wismuthoxyd über.

$2HBiO^2$	=	Bi^2O^3	+	H^2O
Wismuthhydroxyd		Wismuthoxyd		Wasser

Wismuthsäure.

$$HBiO^3 = O'' = Bi^v \begin{cases} O'' \\ O'' - H' \end{cases} = BiO \begin{cases} O \\ OH \end{cases}$$

Darstellung. Leitet man Chlor in siedende konzentrierte Kalilauge, in welcher Wismuthoxyd suspendiert ist, so scheidet sich Wismuthsäure aus.

Bi^2O^3	+	3KOH	+	$2Cl^2$	=
Wismuthoxyd		Kaliumhydroxyd		Chlor	

$2HBiO^3$	+	$3KCl$	+	HCl
Wismuthsäure		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Eigenschaften. Die Wismuthsäure ist ein rotes, schweres Pulver, das bei 130° Wasser verliert und zu Wismuthpentoxyd (a) wird. Dieses, ein braunes Pulver, zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Wismuthoxyd und Sauerstoff (b).

a.	$2HBiO^3$	=	Bi^2O^5	+	H^2O
	Wismuthsäure		Wismuthpentoxyd		Wasser
b.	Bi^2O^5	=	Bi^2O^3	+	O^2
	Wismuthpentoxyd		Wismuthoxyd		Sauerstoff

Wismuthsalze.

Wismuthoxydulsalze sind wenig bekannt.

Erkennung. 1) Die Wismuthoxydsalze werden durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gefällt, indem sich braunschwarzes Schwefelwismuth ausscheidet.

$2Bi(NO^3)^3$	+	$3H^2S$	=	Bi^2S^3	+	$6HNO^3$
Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelwismuth (Wismuthsulfid)		Salpetersäure

2) Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd und Ammoniak fällen weifses Wismuthhydroxyd, das in überschüssigem Fällungsmittel unlöslich ist.

Formel siehe bei Darstellung von Wismuthhydroxyd.

3) Kohlensaure Alkalien fällen weifses basisch kohlensaures Wismuth unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid.

$4Bi(NO^3)^3$	+	$6Na^2CO^3$	+	H^2O	=
Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Wasser	

$2(BiO)^2CO^3 . H^2O$	+	$12NaNO^3$	+	$4CO^2$
Basisch kohlensaures Wismuth (Bismuthylcarbonat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

4) Zink, Cadmium, Kupfer schlagen aus den Auflösungen der Wismuthsalze metallisches Wismuth nieder.

$2Bi(NO^3)^3$	+	$3Zn$	=	$2Bi$	+	$3Zn(NO^3)^2$
Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat)		Zink		Wismuth		Salpetersaures Zink (Zinknitrat)

5) Aus den Lösungen der Wismuthsalze schlägt Wasser basische Wismuthsalze nieder, während freie Säure in Lösung geht und einen

kleinen Teil des Salzes aufgelöst hält. Das basische Salz besitzt je nach der Temperatur und der Menge des Wassers eine wechselnde Zusammensetzung. Auch ist es zum Unterschied der basischen Antimonsalze in Weinsteinsäure unlöslich.

$$\underset{\substack{\text{Salpetersaures}\\ \text{Wismuth}\\ \text{(Wismuthnitrat)}}}{2\,Bi(NO^3)^3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O} = \underset{\substack{\text{Basisch salpetersaures}\\ \text{Wismuth}\\ \text{(Bismuthylnitrat)}}}{2(BiO)NO^3 . H^2O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4\,HNO^3}$$

Man kann die basischen Salze betrachten entweder als neutrale Bismuthylsalze, in welchen je 1 Atom Wasserstoff der Säure durch das einwertige Radical Bismuthyl BiO vertreten ist oder als basische Wismuthsalze, in denen der Säurerest teilweise durch Sauerstoff oder Hydroxyl vertreten ist.

$$\underset{\text{Neutrales Bismuthylnitrat}}{2(BiO)NO^3 . H^2O} \quad \text{oder} \quad \underset{\text{Basisches Wismuthnitrat}}{Bi^2(NO^3)^2O^2 . H^2O}$$

$$\underset{\text{Neutrales Bismuthylsulfat}}{(BiO)^2SO^4 . 2\,H^2O} \quad \text{oder} \quad \underset{\text{Basisches Wismuthsulfat}}{Bi^2(SO^4)(OH)^4}$$

6) Werden Wismuthsalze mit Soda in der inneren Lötrohrflamme auf Kohle erhitzt, so erhält man ein sprödes Metallkorn und die Kohle beschlägt sich mit einem gelben Beschlag von Wismuthoxyd.

Wichtigere Wismuthsalze.

Schwefelsaures Wismuth (Wismuthsulfat).

$$Bi^2(SO^4)^3 . 3\,H^2O = \begin{array}{l} S''\begin{cases} O''-O'' \\ O''-O'' \end{cases}\!\!> Bi''' \\ S''\begin{cases} O''-O'' \\ O''-O'' \end{cases} \\ S''\begin{cases} O''-O'' \\ O''-O'' \end{cases}\!\!> Bi''' \end{array} + 3\,H^2O =$$

$$\begin{array}{l} SO^2\begin{cases} O \\ O\ Bi \end{cases} \\ SO^2\begin{cases} O \\ O \end{cases} \\ SO^2\begin{cases} O\ Bi \\ O \end{cases} \end{array} + 3\,H^2O$$

Molekulargewicht = 762.

Darstellung. Wird gepulvertes Wismuth mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so löst sich schwefelsaures Wismuth und

Schwefligsäureanhydrid entweicht. Beim Verdampfen der Lösung bleibt eine weifse, amorphe Masse zurück.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Wismuths Nr. 2 c.

Eigenschaften. Wird das wasserfreie Salz mit viel Wasser behandelt, so scheidet sich basisch schwefelsaures Wismuth (neutrales Bismuthylsulfat) aus, während freie Schwefelsäure und eine geringe Menge des unzersetzten Salzes in Lösung geht.

$$\underset{\text{Schwefelsaures Wismuth (Wismuthsulfat)}}{Bi^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Basisch schwefelsaures Wismuth (Neutrales Bismuthylsulfat)}}{(BiO)^2SO^4 . H^2O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4}$$

Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat).

$$Bi(NO^3)^3 . 5H^2O = \left.\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right\rangle N^v - O'' \ ; \ \left.\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right\rangle N^v - O'' \ ; \ \left.\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right\rangle N^v - O'' \ \Big\rangle Bi''' + 5H^2O =$$

$$\left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix} Bi + 5H^2O$$

Molekulargewicht = 486.

Darstellung. Man trägt gröblich gepulvertes Wismuth in heifse Salpetersäure ein; es löst sich salpetersaures Wismuth und Stickoxyd wird frei, das aus der Luft sogleich Sauerstoff anzieht und als Stickstoffdioxyd entweicht. Beim Verdampfen der Lösung krystallisiert das Salz heraus.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Wismuths Nr. 2 a.

Eigenschaften. 1) Das salpetersaure Wismuth krystallisiert in farblosen Prismen. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Wasser, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff unter Zurücklassung von Wismuthoxyd.

$$4[\underset{\text{Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat)}}{Bi(NO^3)^3 . 5H^2O}] = \underset{\text{Wismuthoxyd}}{2Bi^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{20H^2O} +$$

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{12NO^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O^2}$$

2) In salpetersäurehaltigem Wasser löst sich das Salz. Wird die Lösung mit viel Wasser versetzt, so scheidet sich basisch salpetersaures Wismuth aus, das je nach der Menge Wasser eine verschiedene Zusammensetzung besitzt; in der Flüssigkeit ist freie Salpetersäure und eine geringe Menge des unzersetzten Salzes gelöst.

Formel siehe bei Erkennung der Wismuthsalze Nr. 5.

Deutsche Pharmac. Bismuthum subnitricum.

Darstellung. 2 Teile Wismuth und 1 Teil salpetersaures Natrium werden in einer eisernen Schale bis zum schwachen Rotglühen erhitzt und, sobald die Masse zu schwellen beginnt, umgerührt, bis das Metall fein zerteilt kaum noch sichtbar ist. Es werden dadurch die fremden Beimengungen, wie Blei zu Bleioxyd, Antimon zu Antimonsäure, Arsen zu Arsensäure, Schwefel zu Schwefelsäure und ein kleiner Teil Wismuth zu Wismuthoxyd oxydiert. Die Säuren verbinden sich mit dem Natrium des Salpeters und Stickstoffoxyd wird frei, das als Stickstoffdioxyd entweicht (a). Man kocht die halberkaltete Masse mit 5 Teilen Wasser und 3 Teilen Natronlauge einige Minuten lang, wobei das Bleioxyd als Bleioxydnatrium (b) und arsensaures, antimonsaures und schwefelsaures Natrium in Lösung geht. Das fein zerteilte Metall nebst der geringen Menge Wismuthoxyd wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, bis das Alkali gänzlich entfernt ist, und getrocknet. Der Rückstand wird allmählich in 8 Teile heifser Salpetersäure eingetragen, das Ganze einige Minuten auf 80 bis 90° erwärmt, dann durch Asbest filtriert und auf 6 Teile verdunstet. Beim Erkalten krystallisiert neutrales salpetersaures Wismuth (c). Die Krystalle werden mit wenig Salpetersäure haltendem Wasser einige Male abgespült, hierauf 1 Teil derselben mit 4 Teilen Wasser gleichmäfsig zerrieben und unter Umrühren in 21 Teile siedenden Wassers eingetragen. Es scheidet sich basisch salpetersaures Wismuth (neutrales Bismuthylnitrat) aus und in der Flüssigkeit ist freie Salpetersäure und ein kleiner Teil des neutralen Salzes gelöst (d). Nach dem Absetzen des Niederschlags wird die überstehende noch warme Flüssigkeit entfernt, nach völligem Ablaufen des Filtrats mit dem gleichen Volumen kalten Wassers nachgewaschen und nach Ablaufen desselben bei 30° getrocknet.

Das basisch salpetersaure Wismuth (neutrales Bismuthylnitrat) geht beim Waschen mit Wasser teilweise in eine noch basischere Verbindung von basischem Bismuthylnitrat über (e). Diese Verbindung bildet sich auch, wenn zum Zersetzen des neutralen salpetersauren Wismuths heifses Wasser verwendet wurde. Das Präparat ist demnach ein Gemenge von neutralem und basischem Bismuthylnitrat.

Wird das Auswaschen des Niederschlags so lange fortgesetzt, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert, so resultiert die Verbindung $(BiO)^2NO^3.(OH)$ (f).

a. *Formel siehe bei Reinigung des Wismuths a.*
b. *Formel siehe ebenda b.*
c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Wismuths Nr. 2 a.*
d. *Formel siehe bei Erkennung der Wismuthsalze Nr. 5.*

e. $2[2(BiO)NO^3.H^2O] + 3H^2O = (BiO)^4(NO^3)^3OH.4H^2O + HNO^3$

$2[2(BiO)NO^3.H^2O]$	$3H^2O$	$(BiO)^4(NO^3)^3OH.4H^2O$	HNO^3
Basisch salpetersaures Wismuth (Bismuthylnitrat)	Wasser	Basisch salpetersaures Wismuth (Basisches Bismuthylnitrat)	Salpetersäure

f. $2(BiO)NO^3.H^2O = (BiO)^2NO^3.(OH) + HNO^3$

$2(BiO)NO^3.H^2O$	$(BiO)^2NO^3.(OH)$	HNO^3
Basisch salpetersaures Wismuth (Bismuthylnitrat)	Basisch salpetersaures Wismuth (Basisches Bismuthylnitrat)	Salpetersäure

Prüfung. 1) Weifses, mikrokrystallinisches, sauer reagierendes Pulver. Bei 120° verliere es 3 bis 5 Prozent an Gewicht und hinterlasse nach dem Glühen, unter Entwicklung gelbroter Dämpfe, 79 bis 82 Prozent Wismuthoxyd.

$$2(BiO)NO^3.H^2O = Bi^2O^3 + N^2O^3 + O^2 + H^2O$$

Basisch salpetersaures Wismuth (Bismuthylnitrat) (594) — Wismuthoxyd (468) — Salpetrigsäure-anhydrid — Sauerstoff — Wasser

1 Molekül basisch salpetersaures Wismuth (= 594) gibt nach dem Glühen 1 Molekül Wismuthoxyd (= 468). 100 Teile des Wismuthsalzes entsprechen daher

$$594 : 468 = 100 : x$$
$$x = 78{,}78 \text{ Teile Wismuthoxyd.}$$

Da das Präparat auch noch basisches Bismuthylnitrat enthält, so darf der Rückstand 79 bis 82 Prozent betragen.

2) 0,2 gr des basisch salpetersauren Wismuths lösen sich in 0,25 ccm verdünnter Schwefelsäure ohne Entwicklung von Kohlensäure klar auf unter Bildung von schwefelsaurem Wismuth (a). Eine weifse Trübung könnte von Blei herrühren, indem sich schwefelsaures Blei bildet (b). Findet Aufbrausen statt, so ist basisch kohlensaures Wismuth oder eine andere kohlensaure Verbindung zugegen (c). Die Auflösung des Salzes mufs ohne Anwendung von Wärme erfolgen, indem sich beim Erhitzen basisch schwefelsaures Wismuth ausscheidet (d).

a. $$2(BiO)NO^3.H^2O + 3H^2SO^4 = Bi^2(SO^4)^3 + 2HNO^3 + 3H^2O$$

Basisch salpetersaures Wismuth (Bismuthylnitrat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Wismuth (Wismuthsulfat) — Salpetersäure — Wasser

b. $$Pb(NO^3)^2 + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2HNO^3$$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Blei (Bleisulfat) — Salpetersäure

c. $$2(BiO)^2CO^3.H^2O + 6H^2SO^4 = 2Bi^2(SO^4)^3 + 2CO^2 + 7H^2O$$

Basisch kohlensaures Wismuth (Bismuthylcarbonat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Wismuth (Wismuthsulfat) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

d. $$Bi^2(SO^4)^3 + 4H^2O = (BiO)^2SO^4.2H^2O + 2H^2SO^4$$

Schwefelsaures Wismuth (Wismuthsulfat) — Wasser — Basisch schwefelsaures Wismuth (Bismuthylsulfat) — Schwefelsäure

3) Ein Teil der schwefelsauren Lösung gebe, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, ein farbloses Filtrat, das mit Schwefelwasserstoffwasser keine Reaktion zeigt. Das Ammoniak fällt das Wismuth als Wismuthhydroxyd (a). Ist Kupfer zugegen, so löst sich dieses als schwefelsaures Kupfer-Ammoniak mit blauer Farbe (b) und wird durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Schwefelkupfer ausgeschieden (c). Ist die Fällung weifs, so rührt sie von Zink her, welches durch überschüssiges Ammoniak als Zinkoxyd-Ammonium gelöst (d) und durch Schwefelwasserstoff als weifses Schwefelzink gefällt wird (e).

a. $$Bi^2(SO^4)^3 + 6NH^3 + 4H^2O = 2HBiO^2 + 3(NH^4)^2SO^4$$

Schwefelsaures Wismuth (Wismuthsulfat) — Ammoniak — Wasser — Wismuthhydroxyd — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Cuprum sulfuricum crud. a Seite 554.*

c.

$CuSO^4 . 4NH^3 . H^2O$	+	H^2S	=
Schwefelsaures Kupfer-Ammoniak (Cuprammoniumsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	

CuS	+	$(NH^4)^2SO^4$	+	$2NH^3$	+	H^2O
Schwefelkupfer (Cuprisulfid)		Schwefels. Ammonium (Ammoniumsulfat)		Ammoniak		Wasser

d.

$ZnSO^4$	+	$4NH^3$	+	$2H^2O$	=	$Zn(ONH^4)^2$	+	$(NH^4)^2SO^4$
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Ammoniak		Wasser		Zinkoxydammonium		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

e.

$Zn(ONH^4)^2$	+	H^2S	=	ZnS	+	$2NH^3$	+	$2H^2O$
Zinkoxydammonium		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelzink (Zinksulfid)		Ammoniak		Wasser

4) Ein anderer Teil der schwefelsauren Lösung, mit mehr Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, gebe ein Filtrat, das nach dem Eindampfen keinen Rückstand hinterläfst. Durch Schwefelwasserstoff wird alles Wismuth als Schwefelwismuth gefällt und im Filtrate ist nur Schwefelsäure. Ein Verdampfungsrückstand würde Salze der Alkalien oder Erden anzeigen.

$Bi^2(SO^4)^3$	+	$3H^2S$	=	Bi^2S^3	+	$3H^2SO^4$
Schwefelsaures Wismuth (Wismuthsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelwismuth (Wismuthsulfid)		Schwefelsäure

5) In Salpetersäure löst sich das Präparat klar zu salpetersaurem Wismuth (a). Die salpetersaure Lösung gebe weder mit salpetersaurem Silber noch mit salpetersaurem Baryum (1 = 50) eine Trübung. Im ersteren Falle wäre Chlorwismuth oder eine andere Chlorverbindung (b), im letzteren schwefelsaures Wismuth oder eine andere schwefelsaure Verbindung (c) zugegen.

a.

$2(BiO)NO^3 . H^2O$	+	$4HNO^3$	=	$2Bi(NO^3)^3$	+	$3H^2O$
Basisch salpetersaures Wismuth (Bismuthylnitrat)		Salpetersäure		Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat)		Wasser

b.

$BiCl^3$	+	$3AgNO^3$	=	$3AgCl$	+	$Bi(NO^3)^3$
Wismuthchlorid		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat)

c.

$Bi^2(SO^4)^3$	+	$3Ba(NO^3)^2$	=	$3BaSO^4$	+	$2Bi(NO^3)^3$
Schwefelsaures Wismuth (Wismuthsulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat)

6) Mit Natronlauge im Ueberschusse erwärmt darf das Präparat kein Ammoniak entwickeln. Es wird dabei Wismuthhydroxyd gefällt und salpetersaures Natrium gelöst (a). Ist salpetersaures Ammonium zugegen, so wird Ammoniak entwickelt (b), erkennbar an den weifsen Dämpfen von Chlorammonium, welche beim Darüberhalten eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes entstehen (c).

a.

$2(BiO)NO^3 . H^2O$	+	$2NaOH$	=
Basisch salpetersaures Wismuth (Bismuthylnitrat)		Natriumhydroxyd	

$2\,HBiO^2$	+	$2\,NaNO^3$	+	H^2O
Wismuthhydroxyd		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Wasser

b. $(NH^4)NO^3$	+	$NaOH$	=	NH^3	+	$NaNO^3$	+	H^2O
Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)		Natriumhydroxyd		Ammoniak		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Wasser

c. NH^3	+	HCl	=	NH^4Cl
Ammoniak		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

7) Wird obige Flüssigkeit (Nr. 6) filtriert und in einer Probierröhre mit einigen Stücken blanken Eisendrahtes und etwas Zinkfeile erwärmt, so darf ein mit salpetersaurer Silberlösung (1 = 2) befeuchtetes Papier durch das entweichende Gas binnen einer Stunde nicht gefärbt werden.

Enthält das Präparat arsensaures Wismuth oder arsenige Säure, so gehen diese beim Erhitzen mit Natronlauge in arsensaures oder arsenigsaures Natrium und Wismuthoxyd über (a). Wird nun das alkalische Filtrat mit Zink und Eisen versetzt, so erzeugen diese einen galvanischen Strom, wodurch Wasser zerlegt wird, der Sauerstoff geht an das Zink und bildet Zinkoxyd, das sich mit Natriumhydroxyd zu löslichem Zinkoxydnatrium verbindet, und Wasserstoff entweicht (b). Ist arsenigsaures Natrium zugegen, so wird dieses durch den Wasserstoff in statu nascendi zersetzt in Arsenwasserstoff und Natriumhydroxyd (c). Arsensaures Natrium wird jedoch in alkalischer Lösung durch Wasserstoff nicht zu Arsenwasserstoff reduziert. Kommt Arsenwasserstoff mit einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Silber zusammen, so entsteht zuerst eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber und salpetersaurem Silber (d), die aber durch überschüssigen Arsenwasserstoff oder durch viel Wasser zersetzt wird in Silber, arsenige Säure und Salpetersäure (e).

a. $2\,BiAsO^4$	+	As^2O^3	+	$12\,NaOH$	=
Arsensaures Wismuth (Wismutharsenat)		Arsenigsäureanhydrid		Natriumhydroxyd	

Bi^2O^3	+	$2\,Na^3AsO^3$	+	$2\,Na^3AsO^4$	+	$6\,H^2O$
Wismuthoxyd		Arsenigsaures Natrium (Natriumarsenit)		Arsensaures Natrium (Natriumarsenat)		Wasser

b. Zn	+	$2\,NaOH$	=	$Zn(ONa)^2$	+	H^2
Zink		Natriumhydroxyd		Zinkoxydnatrium		Wasserstoff

c. Na^3AsO^3	+	$3\,H^2$	=	H^3As	+	$3\,NaOH$
Arsenigsaures Natrium (Natriumarsenit)		Wasserstoff		Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)		Natriumhydroxyd

d. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. sulfuricum Nr. 8 c Seite 94.*
e. *Formel siehe ebenda Nr. 8 d.*

Da Arsensäure in alkalischer Lösung durch obige Prüfung nicht nachgewiesen werden kann, auch durch Einwirkung von Wasserstoff auf vorhandene Salpetersäure Ammoniak entwickelt wird (a), welches salpetersaures Silber schwärzt, indem Silberoxyd ausgeschieden wird (b), so wird das Präparat am besten auf folgende Weise auf Arsen geprüft:

1 gr des Präparats werde zum Rotglühen erhitzt, wobei die Salpetersäure entweicht und Wismuthoxyd zurückbleibt (c). Arsenigsäureanhydrid wird zu Arsensäureanhydrid (d). Wird der Rückstand mit 10 gr Salzsäure behandelt, so löst sich die Arsensäure und das Wismuthoxyd, letzteres als Wismuthchlorid (e). Aus arsensaurem Wismuth wird Arsensäure frei gemacht und Wismuthchlorid geht in Lösung (f). Nach dem Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser werde

reichlich Zink zugesetzt und das sich entwickelnde Wasserstoffgas auf mit konzentrierter salpetersaurer Silberlösung (1 = 2) befeuchtetes Papier einwirken gelassen. Die Arsensäure wird durch den Wasserstoff in Arsenwasserstoff und Wasser verwandelt (g). Arsenwasserstoff reduziert das salpetersaure Silber zu metallischem Silber (h).

a. $$HNO^3 + 4H^2 = NH^3 + 3H^2O$$

HNO^3	+	$4H^2$	=	NH^3	+	$3H^2O$
Salpetersäure		Wasserstoff		Ammoniak		Wasser

b. $$2AgNO^3 + 2NH^3 + H^2O = Ag^2O + 2(NH^4)NO^3$$

$2AgNO^3$	+	$2NH^3$	+	H^2O	=	Ag^2O	+	$2(NH^4)NO^3$
Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Ammoniak		Wasser		Silberoxyd		Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

c. *Formel siehe oben bei Nr. 1.*

d. $$As^2O^3 + 2HNO^3 = As^2O^5 + H^2O + N^2O^3$$

As^2O^3	+	$2HNO^3$	=	As^2O^5	+	H^2O	+	N^2O^3
Arsenigsäureanhydrid		Salpetersäure		Arsensäureanhydrid		Wasser		Salpetrigsäureanhydrid

e. $$Bi^2O^3 + 6HCl = 2BiCl^3 + 3H^2O$$

Bi^2O^3	+	$6HCl$	=	$2BiCl^3$	+	$3H^2O$
Wismuthoxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Wismuthchlorid		Wasser

f. $$BiAsO^4 + 3HCl = BiCl^3 + H^3AsO^4$$

$BiAsO^4$	+	$3HCl$	=	$BiCl^3$	+	H^3AsO^4
Arsensaures Wismuth (Wismutharsenat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Wismuthchlorid		Arsensäure

g. $$H^3AsO^4 + 4H^2 = H^3As + 4H^2O$$

H^3AsO^4	+	$4H^2$	=	H^3As	+	$4H^2O$
Arsensäure		Wasserstoff		Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)		Wasser

h. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. sulfuric. Nr. 8 c und d Seite 94.*

Oesterr. Pharmac. Bismuthum subnitricum.

(Bismuthum hydrico-nitricum. Bismuthum album. Subnitras bismuthicus. Magisterium Bismuthi.)

Darstellung. 200 gr fein gepulvertes Wismuth werden innig gemengt mit 20 gr salpetersaurem Kalium, bei allmählich gesteigerter Hitze in einem Tiegel geschmolzen und 1/4 Stunde lang unter öfterem Umrühren im Flusse erhalten. Das Metall wird in Wasser gegossen und von der Schlacke befreit. Es werden dadurch die fremden Beimengungen oxydiert und gehen in die Schlacke (siehe bei Reinigung des Wismuths.)

100 gr dieses gereinigten und grob gepulverten Metalls trage man allmählich in einen Kolben ein, der 260 gr konzentrierte, reine Salpetersäure enthält. Bei langsamer Lösung werde erwärmt und die Lösung endlich aufgekocht (a). Die erhaltene Flüssigkeit giefse man ab und vermische sie mit 6000 gr warmen, destillierten Wassers. Es scheidet sich basisch salpetersaures Wismuth aus, das ein Gemenge verschiedener basischer Wismuthsalze darstellt (b). Den Niederschlag sammle man auf einem Filter, wasche mit wenig kaltem Wasser aus, presse zwischen Fliefspapier und trockne an einem schattigen Orte.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Wismuths Nr. 2 a.*

b. *Formel siehe bei Erkennung der Wismuthsalze Nr. 5 und bei Darstellung von Bismuth. subnitricum (Deutsche Pharmac.) e.*

Prüfung. 1) Das sehr weifse, krystallinische Pulver sei in verdünnter Salpetersäure ohne Aufbrausen löslich, indem sich salpetersaures Wismuth bildet (a). Ein Aufbrausen würde basisch kohlensaures Wismuth oder eine andere kohlensaure Verbindung anzeigen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Bismuth. subnitric. (Deutsche Pharmac.) Nr. 5 a.*

b. $2(BiO)^2CO^3 . H^2O + 12HNO^3 = 4Bi(NO^3)^3 + 2CO^2 + 7H^2O$

Basisch kohlensaures Wismuth (Bismuthylcarbonat) — Salpetersäure — Salpetersaures Wismuth (Wismuthnitrat) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

2) Es sei arsenfrei. Die Prüfung auf Arsen geschieht wie bei Prüfung von Bismuth. subnitricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 7 angegeben, durch Glühen des Präparats, Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure, Zusammenbringen der Lösung mit Zink und Einwirken des sich entwickelnden Wasserstoffs auf eine konzentrierte salpetersaure Silberlösung.

Basisch kohlensaures Wismuth (Neutrales Bismuthylcarbonat).

(Ein neutrales kohlensaures Wismuth ist nicht bekannt.)

$$2Bi^2(CO^3)O^2 . H^2O = 2(BiO)^2CO^3 . H^2O.$$

Darstellung. Wird eine Auflösung von salpetersaurem Wismuth in eine Auflösung von kohlensaurem Kalium oder Natrium gegossen, so scheidet sich basisch kohlensaures Wismuth als weifses, amorphes Pulver aus.

Formel siehe bei Erkennung der Wismuthsalze Nr. 3.

Wismuth und Chlor.

Wismuthchlorür Bi^2Cl^4
Wismuthchlorid $BiCl^3$.

Wismuthchlorür (Wismuthdichlorid).

$$Bi^2Cl^4 = \begin{matrix} Bi''' = Cl^2 \\ | \\ Bi''' = Cl^2 \end{matrix}$$

Darstellung. 1) Wird Wismuthchlorid mit metallischem Wismuth erhitzt, so entsteht Wismuthchlorür.

$$\underset{\text{Wismuthchlorid}}{4BiCl^3} + \underset{\text{Wismuth}}{2Bi} = \underset{\text{Wismuthchlorür}}{3Bi^2Cl^4}$$

2) Wird feingepulvertes Wismuth mit Quecksilberchlorür in einer verschlossenen Röhre auf 250⁰ erhitzt, so bildet sich Wismuthchlorür unter Abscheidung von Quecksilber.

$$\underset{\text{Wismuth}}{2Bi} + \underset{\text{Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)}}{2Hg^2Cl^2} = \underset{\text{Wismuthchlorür}}{Bi^2Cl^4} + \underset{\text{Quecksilber}}{4Hg}$$

Eigenschaften. Das Wismuthchlorür stellt eine schwarze, amorphe Masse dar, die bei starkem Erhitzen in Wismuthchlorid und Metall zerfällt.

$3\,Bi^2Cl^4$	=	$4\,BiCl^3$	+	$2\,Bi$
Wismuthchlorür		Wismuthchlorid		Wismuth

Wismuthchlorid (Wismuthtrichlorid).

$BiCl^3$.

Molekulargewicht = 316,5.

Darstellung. 1) Man löst Wismuth in Salpetersalzsäure (Königswasser); es bildet sich Wismuthchlorid und Stickoxyd wird frei, das an der Luft sogleich Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht. Die Lösung wird zur Trockne verdampft.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Wismuths Nr. 2 b.

2) Erhitzt man eine konzentrierte Lösung von Wismuthoxyd in Salzsäure in einer Retorte, so geht zuerst Wasser über, dann destilliert Wismuthchlorid.

Formel siehe bei Prüfung von Bismuth. subnitricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 7 c Seite 576.

3) Wird ein Gemenge von Wismuthpulver mit Quecksilberchlorid erhitzt, so destilliert Wismuthchlorid und Quecksilberchlorür bleibt zurück.

$2\,Bi$	+	$6\,HgCl^2$	=	$2\,BiCl^3$	+	$3\,Hg^2Cl^2$
Wismuth		Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Wismuthchlorid		Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)

Eigenschaften. Das Wismuthchlorid ist eine weiße, hygroskopische, leicht schmelzbare, destillierbare Masse, die in wenig Wasser löslich, mit viel Wasser sich zerlegt in sich ausscheidendes Wismuthoxychlorid und in Salzsäure.

Formel siehe bei Gewinnung von Wismuth Nr. 2 b.

Wismuth und Schwefel.

Schwefelwismuth (Wismuthsulfid).

Bi^2S^3.

Molekulargewicht = 516.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Mineral, Wismuthglanz.

Darstellung. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wird aus den Lösungen der Wismuthsalze schwarzbraunes Schwefelwismuth gefällt.

Formel siehe bei Erkennung der Wismuthsalze Nr. 1.

E. Zinngruppe.

Zinn Sn, Zirconium Zr, Titan Ti, Thorium Th.

Zinn. Sn.

Atomgewicht = 117,8; zwei- und vierwertig.

Vorkommen. Das Zinn findet sich hauptsächlich mit Sauerstoff verbunden als Zinnstein SnO^2, seltener mit Schwefel als Zinnkies SnS^2.

Gewinnung. Das Zinn wird aus dem Zinnstein, der aus Zinnoxyd besteht, durch Reduktion mittels Kohle gewonnen.

$$\underset{\text{Zinnoxyd}}{SnO^2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{2C} = \underset{\text{Zinn}}{Sn} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2CO}$$

Reinigung des Zinns. Das käufliche Zinn enthält meist geringe Mengen von Arsen, Antimon, Kupfer, Blei, Wismuth und Eisen beigemengt. Um es von diesen Verunreinigungen zu befreien, erwärmt man das geraspelte Zinn mit mäfsig konzentrierter Salpetersäure. Es bildet sich unlösliche Metazinnsäure, eine polymere Zinnsäure (a). Das Antimon wird zu unlöslichem Antimonoxyd (b), während das Arsen als Arsensäure (c) und die übrigen Metalle als salpetersaure Salze (d) in Lösung gehen. Nach dem Auswaschen des unlöslichen Rückstandes wird letzterer mit Weinsäurelösung digeriert. Das Antimonoxyd löst sich dabei als weinsaures Antimonyl (e) und die zurückbleibende Metazinnsäure wird nach dem Trocknen mittels Kohle zu Zinn reduziert (f).

a. $$\underset{\text{Zinn}}{5Sn} + \underset{\text{Salpetersäure}}{20HNO^3} = \underset{\text{Metazinnsäure}}{H^{10}Sn^5O^{15}} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{20NO^2}$$

b. $$\underset{\text{Antimon}}{2Sb} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO^3} = \underset{\text{Antimonoxyd}}{Sb^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{6NO^2}$$

c. $6As + 10HNO^3 + 4H^2O =$
(Arsen, Salpetersäure, Wasser)

$6H^3AsO^4 + 10NO$
(Arsensäure, Stickoxyd)

$5O^2 — 10NO^2$
(Sauerstoff der Luft, Stickstoffdioxyd)

d. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Kupfers Nr. 4 Seite 544 und bei den Eigenschaften des Bleis Nr. 3 Seite 470.*

e. $Sb^2O^3 + C^4H^6O^6 = C^4H^4(SbO)^2O^6 + H^2O$
(Antimonoxyd, Weinsäure, Weinsaures Antimonyl, Wasser)

f. *Formel siehe bei Gewinnung von Zinn.*

Eigenschaften. 1) Das Zinn stellt ein silberweifses, weiches, dehnbares Metall dar, das sich an der Luft nicht oxydiert, in der Weifsglut aber mit weifsem Lichte zu Zinnoxyd verbrennt (a). Bei 200° ist es spröde und läfst sich pulvern. In Salzsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür (b), in überschüssiger Salpetersalzsäure (Königswasser) zu Zinnchlorid (c).

a. $Sn + O^2 = SnO^2$
(Zinn, Sauerstoff, Zinnoxyd)

b. $Sn + 2HCl = SnCl^2 + H^2$
(Zinn, Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Zinnchlorür (Stannochlorid), Wasserstoff)

c. $3Sn + 4(HNO^3 + 3HCl) =$
(Zinn, Salpetersalzsäure)

$3SnCl^4 + 8H^2O + 4NO$
(Zinnchlorid (Stannichlorid), Wasser, Stickoxyd)

$2O^2 — 4NO^2$
(Sauerstoff der Luft, Stickstoffdioxyd)

2) In heifser konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Zinn als schwefelsaures Zinnoxyd unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid und Abscheidung von Schwefel (a); ist überschüssiges Zinn vorhanden, so bildet sich schwer lösliches schwefelsaures Zinnoxydul (b).

a. $4Sn + 12H^2SO^4 =$
(Zinn, Schwefelsäure)

$4Sn(SO^4)^2 + 2SO^2 + S^2 + 12H^2O$
(Schwefelsaures Zinnoxyd (Stannisulfat), Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd), Schwefel, Wasser)

b. $8Sn + 12H^2SO^4 =$
(Zinn, Schwefelsäure)

$8SnSO^4$	+	$2SO^2$	+	S^2	+	$12H^2O$
Schwefelsaures Zinnoxydul (Stannosulfat)		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)		Schwefel		Wasser

3) Konzentrierte Salpetersäure verwandelt das Zinn in unlösliche Metazinnsäure (a); mäfsig konzentrierte Salpetersäure löst es als salpetersaures Zinnoxyd (b); kalte verdünnte Salpetersäure löst es zu salpetersaurem Zinnoxydul unter Bildung von salpetersaurem Ammonium (c).

a. *Formel siehe bei Reinigung des Zinns a.*

b. Sn	+	$6HNO^3$	=	$Sn(NO^3)^4$	+	$3H^2O$	+	N^2O^3
Zinn		Salpetersäure		Salpetersaures Zinnoxyd (Stanninitrat)		Wasser		Salpetrigsäure-anhydrid

c. $4Sn$	+	$10HNO^3$	=	$4Sn(NO^3)^2$	+	$(NH^4)NO^3$	+	$3H^2O$
Zinn		Salpetersäure		Salpetersaures Zinnoxydul (Stannonitrat)		Salpetersaures Ammonium (Ammonium-nitrat)		Wasser

4) Konzentrierte Kalilauge löst das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu zinnsaurem Kalium.

Sn	+	$2KOH$	+	H^2O	=	K^2SnO^3	+	$2H^2$
Zinn		Kaliumhydroxyd		Wasser		Zinnsaures Kalium (Kaliumstannat)		Wasserstoff

Sauerstoffverbindungen des Zinns.

Zinnoxydul	SnO
Zinnhydroxydul	$Sn^2O(OH)^2$
Zinnoxyd	SnO^2
Zinnsäure	$SnO(OH)^2$
Metazinnsäure	$H^{10}Sn^5O^{15}$.

Zinnoxydul.

SnO.

Molekulargewicht = 133,8.

Darstellung. 1) Beim Erhitzen von Zinnhydroxydul in Kohlensäureatmosphäre entweicht Wasser und Zinnoxydul bleibt als braunschwarzes Pulver zurück.

$Sn^2O(OH)^2$	=	$2SnO$	+	H^2O
Zinnhydroxydul		Zinnoxydul		Wasser

2) Glüht man ein Gemenge von Zinnchlorür und kohlensaurem Natrium, so bildet sich Zinnoxydul und Chlornatrium unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid. Wird die Masse mit Wasser ausgewaschen, so bleibt schwarzes Zinnoxydul zurück.

$$SnCl^2 + Na^2CO^3 = SnO + 2NaCl + CO^2$$

Zinnchlorür (Stannochlorid) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Zinnoxydul — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Eigenschaften. Das Zinnoxydul verglimmt an der Luft erhitzt zu Zinnoxyd (a). Durch Kohle und Wasserstoff wird es reduziert (b).

a. $$2SnO + O^2 = 2SnO^2$$

Zinnoxydul — Sauerstoff — Zinnoxyd

b. $$SnO + H^2 = Sn + H^2O$$

Zinnoxydul — Wasserstoff — Zinn — Wasser

Zinnhydroxydul.

$$Sn^2O(OH)^2 = O''\begin{cases} Sn'' - O'' - H' \\ Sn'' - O'' - H' \end{cases}$$

Darstellung. Versetzt man eine Auflösung von Zinnchlorür mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium im Ueberschusse, so scheidet sich Zinnhydroxydul aus.

$$2SnCl^2 + 2K^2CO^3 + H^2O =$$

Zinnchlorür (Stannochlorid) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Wasser

$$Sn^2O(OH)^2 + 4KCl + 2CO^2$$

Zinnhydroxydul — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Eigenschaften. Das Zinnhydroxydul ist ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver, das beim Kochen unter Wasser in Zinnoxydul und Wasser zerfällt (a). In Kalilauge löst es sich als Zinnoxydulkalium (b). Wird diese Lösung verdampft, so scheidet sich Zinnoxydul aus (c). In Säuren löst es sich zu Zinnoxydulsalzen, die wenig beständig sind (d).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Zinnoxydul Nr. 1.*

b. $$Sn^2O(OH)^2 + 2KOH = Sn^2O(OK)^2 + 2H^2O$$

Zinnhydroxydul — Kaliumhydroxyd — Zinnoxydulkalium — Wasser

c. $$Sn^2O(OK)^2 + H^2O = 2SnO + 2KOH$$

Zinnoxydulkalium — Wasser — Zinnoxydul — Kaliumhydroxyd

d. $Sn^2O(OH)^2 + 2H^2SO^4 = 2SnSO^4 + 3H^2O$

Zinnhydroxydul — Schwefelsäure — Schwefelsaures Zinnoxydul (Stannosulfat) — Wasser

Zinnoxyd (Zinnsäureanhydrid).

SnO^2.

Molekulargewicht = 149,8.

Vorkommen. Das Zinnoxyd findet sich meist mit Eisenoxyd und Quarz gemengt in der Natur als Zinnstein.

Darstellung. 1) Wird Zinn zur Weifsglut erhitzt, so verbrennt es zu Zinnoxyd (a). Auch beim Glühen von Zinnsäure (b) oder Zinnhydroxydul (c) wird Zinnoxyd erhalten.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Zinns Nr. 1 a.*

b. $SnO(OH)^2 = SnO^2 + H^2O$

Zinnsäure — Zinnoxyd — Wasser

c. $Sn^2O(OH)^2 + O^2 = 2SnO^2 + H^2O$

Zinnhydroxydul — Sauerstoff — Zinnoxyd — Wasser

2) Wird Zinnchloriddampf und Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet, so erhält man farblose Krystalle von Zinnoxyd.

$SnCl^4 + 2H^2O = SnO^2 + 4HCl$

Zinnchlorid (Stannichlorid) — Wasser — Zinnoxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Eigenschaften. Das Zinnoxyd ist ein amorphes, weifses oder strohgelbes Pulver, das beim Erhitzen vorübergehend braun wird, in Säuren unlöslich ist, löslich aber in schmelzendem Kalium- oder Natriumhydroxyd unter Bildung von Zinnoxydkalium oder Natrium.

$SnO^2 + 2NaOH = SnO(ONa)^2 + H^2O$

Zinnoxyd — Natriumhydroxyd — Zinnoxydnatrium (Zinnsaures Natrium, Natriumstannat) — Wasser

Zinnsäure.

$$H^2SnO^3 = O''{=}Sn^{IV}\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \end{cases} = SnO(OH)^2$$

Molekulargewicht = 167,8.

Darstellung. 1) Versetzt man eine Auflösung von Zinnchlorid mit Ammoniak, so scheidet sich Zinnsäure aus und Chlorammonium ist in Lösung.

$SnCl^4$	+	$4NH^3$	+	$3H^2O$	=	H^2SnO^3	+	$4NH^4Cl$
Zinnchlorid (Stannichlorid)		Ammoniak		Wasser		Zinnsäure		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

2) Wird Zinn in mäfsig verdünnter Salpetersäure gelöst, so bildet sich salpetersaures Zinnoxyd (a), das sich aber bald unter Abscheidung von Zinnsäure zerlegt (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Zinns Nr. 3 b.*

b.	$Sn(NO^3)^4$	+	$3H^2O$	=	H^2SnO^3	+	$4HNO^3$
	Salpetersaures Zinnoxyd (Stanninitrat)		Wasser		Zinnsäure		Salpetersäure

3) Kocht man eine stark verdünnte wässerige Lösung von Zinnchlorid, so scheidet sich Zinnsäure aus.

$SnCl^4$	+	$3H^2O$	=	H^2SnO^3	+	$4HCl$
Zinnchlorid (Stannichlorid)		Wasser		Zinnsäure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Eigenschaften. 1) Die Zinnsäure wird als weifser, gallertartiger Niederschlag abgeschieden, der über Schwefelsäure getrocknet glasähnliche Stückchen darstellt. In konzentrierter Salpetersäure löst sie sich als salpetersaures Zinnoxyd (a), in Salzsäure als Zinnchlorid (b), in verdünnter Kali- oder Natronlauge als zinnsaures Kalium oder Natrium (c).

a.	H^2SnO^3	+	$4HNO^3$	=	$Sn(NO^3)^4$	+	$3H^2O$
	Zinnsäure		Salpetersäure		Salpetersaures Zinnoxyd (Stanninitrat)		Wasser
b.	H^2SnO^3	+	$4HCl$	=	$SnCl^4$	+	$3H^2O$
	Zinnsäure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Zinnchlorid (Stannichlorid)		Wasser
c.	H^2SnO^3	+	$2NaOH$	=	$SnO(ONa)^2$	+	$2H^2O$
	Zinnsäure		Natriumhydroxyd		Zinnoxydnatrium (Zinnsaures Natrium, Natriumstannat)		Wasser

2) Beim gelinden Erwärmen oder längerem Verweilen unter Wasser verwandelt sich die Zinnsäure in die damit polymere Metazinnsäure.

$5H^2SnO^3$	=	$H^{10}Sn^5O^{15}$
Zinnsäure		Metazinnsäure

Metazinnsäure.

$H^{10}Sn^5O^{15}$.

Darstellung. Wird geraspeltes Zinn mit Salpetersäure von

1,35 spez. Gew. erhitzt, so verwandelt es sich in ein weifses Pulver von Metazinnsäure unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd.

Formel siehe bei Reinigung des Zinns a.

Eigenschaften. Die Metazinnsäure ist unlöslich in Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure, löslich aber in Kalilauge als metazinnsaures Kalium. Wird sie mit starker Salzsäure gekocht und die Säure abgegossen, so löst sich das rückständige weifse Pulver in Wasser. Diese Lösung scheidet beim Kochen Zinnsäure ab. Mit Natronlauge behandelt verwandelt es sich in metazinnsaures Natrium, das in Natronlauge unlöslich ist, sich aber in reinem Wasser auflöst (a). Wird die Metazinnsäure geglüht, so entweicht Wasser und Zinnoxyd bleibt zurück (b).

a. $H^{10}Sn^5O^{15} + 2NaOH = Na^2H^8(SnO^3)^5 + 2H^2O$

Metazinnsäure, Natriumhydroxyd, Metazinnsaures Natrium (Natriummetastannat), Wasser

b. $H^{10}Sn^5O^{15} = 5SnO^2 + 5H^2O$

Metazinnsäure, Zinnoxyd, Wasser

Zinnsalze.

Das Zinnoxydul bildet mit Oxysäuren Zinnoxydulsalze oder Stannosalze, das Zinnoxyd Zinnoxydsalze oder Stannisalze. Zinnsäure und Metazinnsäure verbinden sich mit Basen zu zinnsauren und metazinnsauren Salzen, Stannate oder Metastannate.

A. Zinnoxydulsalze (Stannosalze).

Erkennung. 1) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus Lösungen der Zinnoxydulsalze und des Zinnchlorürs braunschwarzes Zinnsulfür (a). Dieses löst sich in gelbem Schwefelammonium als sulfozinnsaures Ammonium (b), und aus dieser Lösung scheidet Salzsäure gelbes Zinnsulfid aus (c).

a. $SnCl^2 + H^2S = SnS + 2HCl$

Zinnchlorür (Stannochlorid), Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid), Zinnsulfür (Stannosulfid), Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $SnS + (NH^4)^2S^2 = (NH^4)^2SnS^3$

Zinnsulfür (Stannosulfid), Zweifach Schwefelammonium, Sulfozinnsaures Ammonium (Ammoniumsulfostannat)

c. $(NH^4)^2SnS^3 + 2HCl = SnS^2 + 2NH^4Cl + H^2S$

Sulfozinnsaures Ammonium (Ammoniumsulfostanat), Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Zinnsulfid (Stannisulfid), Chlorammonium (Ammoniumchlorid), Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

2) Kalium- und Natriumhydroxyd, Ammoniak, kohlensaures Natrium und Ammonium fällen weißes Zinnhydroxydul (a), dieses ist in überschüssigem Kalium- oder Natriumhydroxyd als Zinnoxydul-Kalium oder -Natrium löslich (b). Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich schwarzes Zinnoxydul aus (c).

a. $2SnCl^2 + 4KOH = Sn^2O(OH)^2 + 4KCl + H^2O$

Zinnchlorür (Stannochlorid) — Kaliumhydroxyd — Zinnhydroxydul — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Zinnhydroxyduls b.*

c. *Formel siehe ebenda c.*

3) Zinnchlorür und Zinnoxydulsalze wirken auf viele Verbindungen kräftig reduzierend. So scheidet Zinnchlorür aus einer Lösung von Quecksilberchlorid weißes Quecksilberchlorür aus (a), das durch überschüssiges Zinnchlorür in metallisches, graues Quecksilber verwandelt wird (b). Schwefelsaures Eisenoxyd wird durch Zinnchlorür in schwefelsaures Eisenoxydul (c), Eisenchlorid in Eisenchlorür (d) verwandelt.

a. $2HgCl^2 + SnCl^2 = Hg^2Cl^2 + SnCl^4$

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid) — Zinnchlorür (Stannochlorid) — Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) — Zinnchlorid (Stannichlorid)

b. $Hg^2Cl^2 + SnCl^2 = 2Hg + SnCl^4$

Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) — Zinnchlorür (Stannochlorid) — Quecksilber — Zinnchlorid (Stannichlorid)

c. $Fe^2(SO^4)^3 + SnCl^2 + 2HCl =$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Zinnchlorür (Stannochlorid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$2FeSO^4 + SnCl^4 + H^2SO^4$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Zinnchlorid (Stannichlorid) — Schwefelsäure

d. $Fe^2Cl^6 + SnCl^2 = 2FeCl^2 + SnCl^4$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Zinnchlorür (Stannochlorid) — Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Zinnchlorid (Stannichlorid)

4) Wird zu einer verdünnten Lösung von Zinnchlorür oder zu einer mit Salzsäure versetzten Lösung eines Zinnoxydulsalzes, die etwas Zinnchlorid enthält, Goldchlorid zugesetzt, so scheidet sich ein purpurfarbener Niederschlag aus, der aus zinnhaltigem feinverteiltem Gold besteht.

5) Zink scheidet aus Zinnchlorürlösung und Zinnoxydulsalzlösungen bei Gegenwart von Salzsäure graues metallisches Zinn ab.

$SnCl^2 + Zn = ZnCl^2 + Sn$

Zinnchlorür (Stannochlorid) — Zink — Chlorzink (Zinkchlorid) — Zinn

B. Zinnoxydsalze (Stannisalze).

Erkennung. 1) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus den Lösungen der Zinnoxydsalze und des Zinnchlorids gelbes Zinnsulfid (a). Dieses löst sich in Schwefelammonium als sulfozinnsaures Ammonium (b), in Kalium- und Natriumhydroxyd als zinnsaures und sulfozinnsaures Kalium oder Natrium (c). Aus diesen Lösungen fällt Salzsäure gelbes Zinnsulfid (d).

a. $$SnCl^4 + 2H^2S = SnS^2 + 4HCl$$

$SnCl^4$	$2H^2S$	SnS^2	$4HCl$
Zinnchlorid (Stannichlorid)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Zinnsulfid (Stannisulfid)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $$SnS^2 + 2(NH^4)SH = (NH^4)^2SnS^3 + H^2S$$

SnS^2	$2(NH^4)SH$	$(NH^4)^2SnS^3$	H^2S
Zinnsulfid (Stannisulfid)	Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)	Sulfozinnsaures Ammonium (Ammoniumsulfostannat)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

c. $$3SnS^2 + 6KOH = K^2SnO^3 + 2K^2SnS^3 + 3H^2O$$

$3SnS^2$	$6KOH$	K^2SnO^3	$2K^2SnS^3$	$3H^2O$
Zinnsulfid (Stannisulfid)	Kaliumhydroxyd	Zinnsaures Kalium (Kaliumstannat)	Sulfozinnsaures Kalium (Kaliumsulfostannat)	Wasser

d. *Formel siehe bei Erkennung der Zinnoxydulsalze Nr. 1 c.*

2) Kaliumhydroxyd, Ammoniak, kohlensaures Kalium und Ammonium fällen aus Zinnchlorid- und Zinnoxydsalzlösungen Zinnsäure (a); diese ist in Kaliumhydroxydlösung als zinnsaures Kalium löslich (b).

a. $$SnCl^4 + 4KOH = H^2SnO^3 + 4KCl + H^2O$$

$SnCl^4$	$4KOH$	H^2SnO^3	$4KCl$	H^2O
Zinnchlorid (Stannichlorid)	Kaliumhydroxyd	Zinnsäure	Chlorkalium (Kaliumchlorid)	Wasser

b. $$H^2SnO^3 + 2KOH = K^2SnO^3 + 2H^2O$$

H^2SnO^3	$2KOH$	K^2SnO^3	$2H^2O$
Zinnsäure	Kaliumhydroxyd	Zinnsaures Kalium (Kaliumstannat)	Wasser

Zinn und Chlor.

Zinnchlorür $SnCl^2$
Zinnchlorid $SnCl^4$.

Zinnchlorür (Stannochlorid).

$$SnCl^2 . 2H^2O.$$

Molekulargewicht = 224,8.

Darstellung. 1) Erhitzt man ein Gemenge von geraspeltem

Zinn und Quecksilberchlorid zur Rotglut, so destilliert Zinnchlorür über und Quecksilberdampf entweicht.

$$\underset{\text{Zinn}}{Sn} + \underset{\substack{\text{Quecksilberchlorid}\\\text{(Mercurichlorid)}}}{HgCl^2} = \underset{\substack{\text{Zinnchlorür}\\\text{(Stannochlorid)}}}{SnCl^2} + \underset{\text{Quecksilber}}{Hg}$$

2) Wird Zinn mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, so löst sich Zinnchlorür und Wasserstoff entweicht; durch Verdampfen der Lösung wird das Salz zur Krystallisation gebracht.

$$\underset{\substack{\text{Zinn}\\(117,8)}}{Sn} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}\\(2 . 36,5)}}{2HCl} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\substack{\text{Zinnchlorür}\\\text{(Stannochlorid)}\\(224,8)}}{SnCl^2 . 2H^2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Eigenschaften. 1) Das Zinnchlorür krystallisiert in farblosen monoklinen Prismen, die, auf 100° erhitzt, das Krystallwasser verlieren und sich in eine weifse, krystallinische Masse verwandeln. Beim Erhitzen auf 250° schmilzt es und bei Rotglut sublimiert es. In wenig Wasser und in Weingeist ist es leicht löslich, ebenso in salzsäurehaltigem Wasser. Wird die Lösung mit viel Wasser versetzt, so scheidet sich ein basisches Salz, Zinnoxychlorür, aus (a), das sich in Salzsäure wieder zu Zinnchlorür löst (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\substack{\text{Zinnchlorür}\\\text{(Stannochlorid)}}}{2SnCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Zinnoxychlorür}}{2SnCl(OH) . H^2O} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoff-}\\\text{chlorid)}}}{2HCl}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Zinnoxychlorür}}{2SnCl(OH) . H^2O} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{2HCl} = \underset{\substack{\text{Zinnchlorür}\\\text{(Stannochlorid)}}}{2SnCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

2) Läfst man Zinnchlorürlösung an der Luft stehen, so nimmt sie Sauerstoff auf, weifses Zinnoxychlorür scheidet sich aus und Zinnchlorid geht in Lösung. Dieselbe Zersetzung erleidet das feste Salz bei längerer Aufbewahrung.

$$\underset{\substack{\text{Zinnchlorür}\\\text{(Stannochlorid)}}}{6SnCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Zinnoxychlorür}}{2[2SnCl(OH) . H^2O]} + \underset{\substack{\text{Zinnchlorid}\\\text{(Stannichlorid)}}}{2SnCl^4}$$

3) Das Zinnchlorür wirkt sehr kräftig reduzierend; so scheidet es aus einer Lösung von Quecksilberchlorid Quecksilber aus (a), Eisenoxydsalze reduziert es zu Eisenoxydulsalzen (b), Eisenchlorid zu Eisenchlorür (c), arsenige Säure zu Arsen (d).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Zinnoxydulsalze Nr. 3 a und b.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 c.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 3 d.*

d. $2H^3AsO^3 + 3SnCl^2 + 6HCl =$
Arsenige Säure, Zinnchlorür (Stannochlorid), Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$2As + 3SnCl^4 + 6H^2O$
Arsen, Zinnchlorid (Stannichlorid), Wasser

4) Mit den Chloriden der Alkalimetalle und den Metallen der alkalischen Erden bildet es leicht lösliche Doppelchlormetalle, wie

Kaliumzinnchlorür $= SnCl^2 . 2KCl . H^2O$

Ammoniumzinnchlorür $= SnCl^2 . 2NH^4Cl . H^2O$.

5) Gegen Reagentien verhält sich das Zinnchlorür wie die Zinnoxydulsalze (siehe Erkennung der Zinnoxydulsalze).

Zinnchlorid (Stannichlorid).

$SnCl^4$.

Molekulargewicht = 259,8.

Darstellung. 1) Leitet man über erhitztes Zinn (Staniol) (a) oder Zinnchlorür (b) trockenes Chlorgas, so verflüchtigt sich wasserfreies Zinnchlorid, das in der abgekühlten Vorlage sich verdichtet. Durch Rektifikation über Zinnfeile wird es von überschüssigem Chlor befreit.

a. $Sn + 2Cl^2 = SnCl^4$
Zinn, Chlor, Zinnchlorid (Stannichlorid)

b. $SnCl^2 + Cl^2 = SnCl^4$
Zinnchlorür (Stannochlorid), Chlor, Zinnchlorid (Stannichlorid)

2) Erhitzt man ein Gemenge von 1 Teil Zinnfeile mit 5 Teilen Quecksilberchlorid, so destilliert Zinnchlorid über.

$Sn + 2HgCl^2 = SnCl^4 + 2Hg$
Zinn, Quecksilberchlorid (Mercurichlorid), Zinnchlorid (Stannichlorid), Quecksilber

Eigenschaften. 1) Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, indem es sich mit der Feuchtigkeit derselben zu Zinnchloridhydrat $SnCl^4 . 3H^2O$ verbindet. Läfst man eine konzentrierte Lösung von Zinnchlorid längere Zeit stehen, so scheidet sich dasselbe mit 5 Molekülen Wasser in Krystallen aus, während aus verdünnten Lösungen bei starker Abkühlung Krystalle mit 8 Molekülen Wasser sich ausscheiden.

2) Kocht man sehr verdünnte Lösungen von Zinnchlorid, so scheidet sich Zinnsäure aus.

Formel siehe bei Darstellung von Zinnsäure Nr. 3.

3) Mit Chlorammonium und den Chlorverbindungen der Alkalimetalle bildet das Zinnchlorid leicht krystallisierbare Doppelverbindungen; z. B.: Ammoniumzinnchlorid: $SnCl^4 . 2NH^4 . H^2O$.

4) Gegen Reagentien verhält sich das Zinnchlorid wie die Zinnoxydsalze (siehe Erkennung der Zinnoxydsalze).

Zinn und Schwefel.

Zinnsulfür SnS
Zinnsulfid SnS^2.

Zinnsulfür (Stannosulfid).

SnS.

Molekulargewicht = 149,8.

Darstellung. 1 Wird Zinnfeile in Schwefeldampf verbrannt, so entsteht Zinnsulfür.

$$\underset{\text{Zinn}}{2Sn} + \underset{\text{Schwefel}}{S^2} = \underset{\substack{\text{Zinnsulfür}\\\text{(Stannosulfid)}}}{2SnS}$$

2) Leitet man in Zinnchlorürlösung Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Zinnsulfür aus.

Formel siehe bei Erkennung der Zinnoxydulsalze Nr. 1 a.

Eigenschaften. Das Zinnsulfür ist eine bleigraue krystallinische Masse oder ein braunschwarzes Pulver, das sich in konzentrierter Salzsäure als Zinnchlorür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löst (a). In gelbem Schwefelammonium löst es sich als Zinnsulfid-Schwefelammonium (sulfozinnsaures Ammonium) (b) und aus dieser Lösung scheidet Salzsäure gelbes Zinnsulfid aus (c).

a. $$\underset{\substack{\text{Zinnsulfür}\\\text{(Stannosulfid)}}}{SnS} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{2HCl} = \underset{\substack{\text{Zinnchlorür}\\\text{(Stannochlorid)}}}{SnCl^2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{wasserstoff}\\\text{(Wasserstoffsulfid)}}}{H^2S}$$

b. *Formel siehe bei Erkennung der Zinnoxydulsalze Nr. 1 b.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 1 c.*

Zinnsulfid (Stannisulfid).

SnS^2.

Molekulargewicht = 181,8.

Darstellung. 1) Wird Ammoniumzinnchlorür mit Schwefel gelinde erhitzt, so entweicht Ammoniumzinnchlorid und Chlorammo-

nium und Zinnsulfid bleibt in glänzenden, goldgelben Schuppen (Musivgold) zurück.

$$\underset{\text{Ammoniumzinnchlorür}}{2(SnCl^2 . 2NH^4Cl)} + \underset{\text{Schwefel}}{S^2} =$$

$$\underset{\text{Ammoniumzinnchlorid}}{SnCl^4 . 2NH^4Cl} + \underset{\text{Chlorammonium (Ammoniumchlorid)}}{2NH^4Cl} + \underset{\text{Zinnsulfid (Stannisulfid)}}{SnS^2}$$

2) Leitet man in die Lösung von Zinnchlorid oder eines zinnsauren Salzes Schwefelwasserstoff, so wird Zinnsulfid gefällt.

Formel siehe bei Erkennung der Zinnoxydsalze Nr. 1 a.

Eigenschaften. 1) Das Zinnsulfid stellt ein gelbes Pulver oder weiche, goldgelbe, glänzende Schuppen dar. Es löst sich in Kali- und Natronlauge unter Bildung eines zinnsauren und sulfozinnsauren Alkalimetalles (a). Auch in Schwefelammonium ist es löslich als sulfozinnsaures Ammonium (b). Wird letztere Lösung mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich gelbes Zinnsulfid aus (c).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Zinnoxydsalze Nr. 1 c.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 1 b.*

c. *Formel siehe bei Erkennung der Zinnoxydulsalze Nr. 1 c.*

2) In Salpetersalzsäure (Königswasser) löst sich das Zinnsulfid als Zinnchlorid unter Abscheidung von Schwefel.

$$\underset{\text{Zinnsulfid (Stannisulfid)}}{3SnS^2} + \underset{\text{Salpetersalzsäure}}{4(HNO^3 + 3HCl)} =$$

$$\underset{\text{Zinnchlorid (Stannichlorid)}}{3SnCl^4} + \underset{\text{Wasser}}{8H^2O} + \underset{\text{Schwefel}}{3S^2} + \underset{\text{Stickoxyd}}{4NO}$$

$$\underset{\text{Sauerstoff der Luft}}{2O^2} — \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4NO^2}$$

F. Eisengruppe.

Eisen Fe, Mangan Mn, Nickel Ni, Cobalt Co.

Eisen. Fe.

Atomgewicht = 56; vierwertig.

Vorkommen. Das Eisen findet sich selten gediegen und zwar in den Meteorsteinen. Mit Sauerstoff verbunden findet es sich als Magneteisenstein, Roteisenstein, Eisenglanz und als Brauneisenstein; in Gestalt von Salzen kommt es in der Natur vor als kohlensaures Eisen-

oxydul im Spatheisenstein, als kieselsaures Eisenoxyd in vielen Gesteinen und in der Ackererde, als kohlensaures Eisenoxydul mit Thon gemengt im Thoneisenstein, als phosphorsaures Eisenoxyd, gemengt mit Eisenhydroxyd, im Raseneisenstein. Mit Schwefel verbunden findet sich das Eisen als Schwefelkies und Magnetkies, mit Arsen verbunden im Arsenikalkies, mit Arsen und Schwefel im Arsenkies, mit Schwefel und Kupfer im Kupferkies und Buntkupfererz. Auch im Chlorophyll der Pflanzen und in den Blutkörperchen ist Eisen ein wesentlicher Bestandteil.

Gewinnung. 1) Man unterscheidet Roheisen oder Gufseisen, Schmiedeeisen oder Stabeisen und Stahl. Das Roheisen wird hüttenmännisch aus den Eisenerzen gewonnen, welche Sauerstoffverbindungen des Eisens sind, indem man diese mit Kohle gemengt in den sogenannten Hohöfen einer hohen Temperatur aussetzt. Der Kohlenstoff wird dabei im unteren Teile des Ofens zu Kohlensäureanhydrid verbrannt (a), das in Berührung mit glühendem Kohlenstoff zu Kohlenoxyd reduziert wird (b). Dieses reduziert die Eisenerze zu Eisen, indem wieder Kohlensäureanhydrid entsteht (c). Man erhält auf diese Weise eine Verbindung des Eisens mit 2 bis 6 Prozent Kohlenstoff.

Um das Roheisen in Schmiedeeisen umzuwandeln, entzieht man demselben den gröfsten Teil des Kohlenstoffs durch den Frisch- oder Puddlingsprozefs, wobei der Kohlenstoff zu Kohlensäureanhydrid verbrennt und die übrigen Beimengungen oxydiert in die Schlacke gehen. Das Schmiedeeisen besitzt nur mehr 0,2 bis 0,5 Prozent Kohlenstoff.

Zwischen Roheisen und Schmiedeeisen steht der Stahl mit 1 bis 2 Prozent Kohlenstoff. Man erhält den Stahl, indem man entweder dem Roheisen Kohlenstoff entzieht durch Schmelzen vor dem Gebläse, wobei der Kohlenstoff zu Kohlensäureanhydrid verbrennt, oder indem man dem Schmiedeeisen Kohlenstoff zuführt durch langdauerndes Glühen zwischen Kohlenpulver. Nach dem Bessemer Verfahren wird Luft durch geschmolzenes Roheisen hindurchgeprefst, wodurch der Kohlenstoff zu Kohlensäureanhydrid oxydiert wird. Durch Glühen von Schmiedeeisen zwischen Kohlenpulver erhält man den sogenannten Cementstahl. Wird dieser umgeschmolzen, so wird Gufsstahl erhalten.

a. $C + O^2 = CO^2$
Kohlenstoff + Sauerstoff = Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $CO^2 + C = 2CO$
Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) + Kohlenstoff = Kohlenoxyd

$$\text{c.}\quad \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO} = \underset{\text{Eisen}}{2Fe} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{3CO^2}$$

2) Chemisch reines Eisen erhält man durch längeres Glühen von Eisenoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas und Erkaltenlassen in demselben.

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H^2} = \underset{\text{Eisen}}{2Fe} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Das Roh- oder Gufseisen enthält den Kohlenstoff theils chemisch gebunden, theils mechanisch beigemengt. Ersteres ist der Fall beim sogen. weifsen Gufseisen, letzteres beim grauen Gufseisen. Auch enthält es noch wechselnde Mengen von Silicium, Phosphor, Schwefel und Arsen. Das Schmiede- oder Stabeisen besitzt ein faseriges Gefüge, läfst sich in der Rotglut zusammenschweifsen und schmilzt erst bei starker Weifsglut. Der Stahl ist grauweifs, hart, von feinkörnigem Bruche, nimmt beim Erhitzen eine verschiedene Färbung an, läfst sich schweifsen, sein Schmelzpunkt ist niedriger als der des Schmiedeeisens. Das reine Eisen ist silberweifs und besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt.

2) Wird Eisen im Sauerstoffgase erhitzt, so verbrennt es zu schwarzem Eisenoxyduloxyd. Auch wenn Eisen an der Luft erhitzt wird, bedeckt es sich mit einer Schichte von Eisenoxyduloxyd, die beim Daraufschlagen abspringt (Hammerschlag).

$$\underset{\text{Eisen}}{3Fe} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O^2} = \underset{\text{Eisenoxyduloxyd}}{Fe^3O^4}$$

3) An feuchter Luft überzieht es sich mit einer roten Schichte von Eisenhydroxyd, es rostet. Ammoniumsalze und geringe Mengen von Säuren begünstigen das Rosten des Eisens.

$$\underset{\text{Eisen}}{4Fe} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O^2} = \underset{\text{Eisenhydroxyd}}{2Fe^2(OH)^6}$$

4) Verdünnte Salzsäure löst das Eisen zu Eisenchlorür (a), verdünnte Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul (b) unter Wasserstoffentwicklung. Nicht zu konzentrierte Salpetersäure löst es zu salpetersaurem Eisenoxyd unter Freiwerden von Stickoxyd (c). Stark konzentrierte Salpetersäure versetzt das Eisen in passiven Zustand, so dafs es von keiner Säure mehr angegriffen wird; wird dasselbe aber geritzt, so löst es sich wieder in verdünnten Säuren.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{2HCl} = \underset{\substack{\text{Eisenchlorür}\\\text{(Ferrochlorid)}}}{FeCl^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

b. Fe	$+$	H^2SO^4	$=$	$FeSO^4$	$+$	H^2
Eisen		Schwefelsäure		Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Wasserstoff

c. $2Fe$	$+$	$8HNO^3$	$=$	$Fe^2(NO^3)^6$	$+$	$4H^2O$	$+$	$2NO$
Eisen		Salpetersäure		Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat)		Wasser		Stickoxyd

$$2NO + O^2 = 2NO^2$$

Stickoxyd, O^2 Sauerstoff der Luft — $2NO^2$ Stickstoffdioxyd

5) Leitet man über erhitztes Eisen Wasserdampf, so bildet sich Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff entweicht.

$3Fe$	$+$	$4H^2O$	$=$	Fe^3O^4	$+$	$4H^2$
Eisen		Wasser		Eisenoxyduloxyd		Wasserstoff

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Ferrum pulveratum.**

1) Feines, schweres, etwas metallisch glänzendes, graues Pulver, welches vom Magnet angezogen wird und durch verdünnte Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul (a) oder durch Salzsäure zu Eisenchlorür (b) unter Entwicklung von Wasserstoff gelöst wird. Diese Lösung gibt auch bei grofser Verdünnung durch Ferridcyankalium einen tiefblauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbullsblau) (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Eisens Nr. 4 b.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 4 a.*

c. $3FeSO^4$	$+$	$K^6[Fe^2(CN)^{12}]$	$=$	$Fe^3[Fe^2(CN)^{12}]$	$+$	$3K^2SO^4$
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid)		Ferroferricyanid (Turnbullsblau)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

2) 2 gr des Präparats müssen sich in 30 gr eines Gemisches aus gleichen Teilen Salzsäure und Wasser bis auf einen geringen Rückstand leicht auflösen zu Eisenchlorür (a). Kupfer, Blei, Kohle, Silicium etc. bleiben ungelöst. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas darf einen mit salpetersaurer Silberlösung (1 = 2) benetzten Papierstreifen nicht sofort gelb oder braun färben. Enthält das Präparat Schwefeleisen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff (b) und dieser schwärzt das salpetersaure Silber unter Bildung von Schwefelsilber (c). Ist Phosphor zugegen, so entwickelt sich auch Phosphorwasserstoff (d), welcher salpetersaures Silber schwärzt unter Ausscheidung eines Gemenges von Phosphorsilber mit metallischem Silber. Ist Arsen zugegen, so wird Arsenwasserstoff frei (e), der mit salpetersaurem Silber zuerst eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber mit salpetersaurem Silber liefert (f), welche durch überschüssigen Arsenwasserstoff oder Wasser in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure zerlegt wird (g).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Eisens Nr. 4 a.*

b. FeS	$+$	$2HCl$	$=$	$FeCl^2$	$+$	H^2S
Schwefeleisen (Eisensulfür)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

c. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum hydrochloricum Nr. 4 g Seite 114.*

d. $2P$	$+$	$3Fe$	$+$	$6HCl$	$=$	$2H^3P$	$+$	$3FeCl^2$
Phosphor		Eisen		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Phosphorwasserstoff (Wasserstoffphosphid)		Eisenchlorür (Ferrochlorid)

e. $2As + 3Fe + 6HCl = 2H^3As + 3FeCl^2$

Arsen, Eisen, Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid), Eisenchlorür (Ferrochlorid)

f. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum hydrochloricum Nr. 4 c Seite 114.*
g. *Formel siehe ebenda Nr. 4 d.*

Da jedes gepulverte Eisen Spuren von Phosphor, Schwefel und Arsen enthält, so wird der daraus entwickelte Wasserstoff salpetersaures Silber stets dunkel färben. Die deutsche Pharmacopoe-Kommission schlägt daher folgenden Prüfungsmodus vor: Das sich beim Lösen von 2 gr Eisenpulver in 30 gr verdünnter Salzsäure entwickelnde Wasserstoffgas darf einen mit essigsaurer Bleilösung (1 = 10) benetzten Papierstreifen innerhalb der ersten Sekunden nicht braun oder schwarz färben. Enthält das Präparat Schwefeleisen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff (a), der aus essigsaurer Bleilösung schwarzes Schwefelblei fällt (b). Auch darf das Wasserstoffgas angezündet auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanplatte keinen dunklen Flecken hervorrufen. War Arsen zugegen, so entwickelt sich Arsenwasserstoff (c); beim Abkühlen der Flamme scheidet sich Arsen metallisch als Arsenflecken auf dem Porzellan ab (d).

a. *Formel siehe oben Nr. 2 b.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium carbonicum Nr. 3 b Seite 365.*
c. *Formel siehe oben Nr. 2 e.*
d. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Arsenwasserstoffs Nr. 3 a Seite 172.*

3) Wird ein Teil der salzsauren Lösung (Nr. 2) mit Schwefelwasserstoffwasser überschichtet, so darf sich an der Berührungsfläche keine dunkle Zone zeigen. Enthält das Präparat Bleioxyd oder Kupferoxyd, so lösen sich diese in verdünnter Salzsäure als Bleichlorid oder Kupferchlorid unter Bildung von Wasser auf (a). Durch Schwefelwasserstoff werden sie als dunkle Schwefelmetalle gefällt (b).

Ein anderer Teil der salzsauren Lösung soll mit Salpetersäure zur Ueberführung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid erhitzt (c) und durch überschüssiges Ammoniak alles Eisen als Eisenhydroxyd (d) gefällt werden. Das Filtrat soll durch Schwefelammonium nicht weifs getrübt werden. Enthält das Präparat Zink, so wird dieses als Chlorzink gelöst, durch überschüssiges Ammoniak aber nicht gefälllt, indem Zinkoxydammonium entsteht (e). Aus dieser Lösung fällt Schwefelammonium weifses Schwefelzink (f).

a. $PbO + CuO + 4HCl = PbCl^2 + CuCl^2 + 2H^2O$

Bleioxyd, Kupferoxyd, Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Bleichlorid, Kupferchlorid, Wasser

b. $PbCl^2 + CuCl^2 + 2H^2S = PbS + CuS + 4HCl$

Bleichlorid, Kupferchlorid, Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid), Schwefelblei (Bleisulfid), Schwefelkupfer (Kupfersulfid), Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

c. $6FeCl^2 + 6HCl + 2HNO^3 =$

Eisenchlorür (Ferrochlorid), Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid), Salpetersäure

$3Fe^2Cl^6 + 4H^2O + 2NO$

Eisenchlorid (Ferrichlorid), Wasser, Stickoxyd

$2NO + O^2 = 2NO^2$

Stickoxyd, Sauerstoff der Luft, Stickstoffdioxyd

d. $Fe^2Cl^6 + 6NH^3 + 6H^2O = Fe^2(OH)^6 + 6NH^4Cl$

Eisenchlorid (Ferrichlorid), Ammoniak, Wasser, Eisenhydroxyd, Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

e. $ZnCl^2 + 4NH^3 + 2H^2O = Zn(ONH^4)^2 + 2NH^4Cl$

Chlorzink (Zinkchlorid) — Ammoniak — Wasser — Zinkoxydammonium — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

f. $Zn(ONH^4)^2 + (NH^4)SH = ZnS + 3NH^3 + 2H^2O$

Zinkoxydammonium — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium) — Schwefelzink (Zinksulfid) — Ammoniak — Wasser

4) Der in Salzsäure unlösliche Teil, der Kupfer und Blei enthalten kann, darf in Salpetersäure gelöst, wobei salpetersaures Kupfer und Blei entsteht (a), weder durch Schwefelwasserstoff dunkel gefärbt durch Ausscheidung von Schwefelmetallen (b), noch durch überschüssiges Ammoniak blau gefärbt werden. Letzteres würde Kupfer anzeigen, indem sich salpetersaures Kupfer-Ammoniak bildet (c).

a. $3Pb + 3Cu + 16HNO^3 =$

Blei — Kupfer — Salpetersäure

$3Pb(NO^3)^2 + 3Cu(NO^3)^2 + 8H^2O + 4NO$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat) — Wasser — Stickoxyd

$4NO + 2O^2 — 4NO^2$

Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

b. $Pb(NO^3)^2 + Cu(NO^3)^2 + 2H^2S = PbS + CuS + 4HNO^3$

Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Schwefelkupfer (Kupfersulfid) — Salpetersäure

c. $Cu(NO^3)^2 + 4NH^3 = Cu(NO^3)^2.4NH^3$

Salpetersaures Kupfer (Kupfernitrat) — Ammoniak — Salpetersaures Kupfer-Ammoniak (Kupfernitrat-Ammoniak)

5) 0,1 gr des Präparates soll nach seiner bei Ausschlufs von Luft erfolgten Lösung in 15 gr verdünnter Schwefelsäure (a) nicht weniger als 55,5 ccm der volumetrischen übermangansauren Kaliumlösung zur Oxydation verbrauchen. Es bildet sich hierbei schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Manganoxydul, saures schwefelsaures Kalium und Wasser (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Eisens Nr. 4 b.*

b. $2KMnO^4 + 10(FeSO^4.7H^2O) + 9H^2SO^4 =$

Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) (2.158,1) — Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) (entsprechend 10 Fe = 10.56) — Schwefelsäure

$5Fe^2(SO^4)^3 + 2MnSO^4 + 2KHSO^4 + 78H^2O$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Wasser

2 Moleküle übermangansaures Kalium (2.158,1 = 316,2) vermögen 10 Moleküle schwefelsaures Eisenoxydul, entsprechend 10 Atomen Eisen (10.56 = 560) in schwefelsaures Eisenoxyd zu verwandeln.

Die volumetrische übermangansaure Kaliumlösung enthält 1 gr des Salzes zu 1 Liter gelöst. Der Titer der Lösung wird mittels einer Auflösung von 0,1 gr reinsten Eisendrahtes in verdünnter Schwefelsäure bestimmt. Hätte man 0,1 gr ganz reines Eisen, so würde dieses gebrauchen:

$$\underset{10Fe}{560} : \underset{KMnO^4}{316,2} = \underset{Fe}{0,1} : x$$

$$x = 0,05646 \text{ gr übermangansaures Kalium.}$$

Da in 1 Liter der volumetrischen Lösung 1 gr übermangansaures Kalium enthalten ist, so sind obige 0,05646 gr in 56,46 ccm enthalten. Da aber jeder Eisendraht etwas Kohlenstoff (0,4 bis 0,3 Proz.) enthält, so verlangt die Pharmacopoe nicht 56,46 ccm, sondern nur 56,2 ccm übermangansaure Kaliumlösung zur Oxydation von 0,1 gr Eisen.

55,5 ccm übermangansaure Kaliumlösung entsprechen daher:

$$\overset{\text{ccm}}{56{,}2} : \overset{\text{Fe}}{0{,}1} = \overset{\text{ccm}}{55{,}5} : x$$
$$x = 0{,}9875 \text{ gr Eisen.}$$

Das Ferrum pulveratum mufs daher mindestens 98,75 Proz. Eisen enthalten.

Oesterr. Pharmac. Ferrum pulveratum.
(Limatura Martis alcoholisata.)

Prüfung. Es sei ein sehr feines, aschgraues, metallglänzendes Pulver. Es darf beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure (a) kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln, was Schwefeleisen anzeigen würde (b). Man erkennt dieses daran, dafs ein mit essigsaurer Bleilösung befeuchteter Papierstreifen gebräunt wird unter Bildung von Schwefelblei (c). Ein in Säure unlöslicher Rückstand könnte von Kohle, Silicium und fremden Metallen herrühren.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Eisens Nr. 4 a.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Ferrum pulveratum (Deutsche Pharm.) Nr. 2 b.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium carbonicum Nr. 3 b Seite 365.*

Deutsche Pharmac. Prüfung von Ferrum reductum.

1) Ein graues, glanzloses Pulver, welches vom Magnet angezogen wird und beim Erhitzen unter Verglimmen in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Eisens Nr. 2.

2) 2 gr des Präparats seien in 30 gr einer erwärmten Mischung aus gleichen Teilen Salzsäure und Wasser vollständig oder fast vollständig löslich, indem sich Eisenchlorür bildet (a). Das dabei sich entwickelnde Wasserstoffgas darf ein mit salpetersaurer Silberlösung (1 = 2) benetztes Papier weder sofort gelb noch braun färben. Bei Gegenwart von Arsen entwickelt sich neben Wasserstoff auch Arsenwasserstoff (b) und dieser geht mit salpetersaurem Silber eine gelbe Verbindung ein von Arsensilber und salpetersaurem Silber (c). War in dem Präparate Schwefeleisen, so entwickelt sich auch Schwefelwasserstoff (d), der aus salpetersaurem Silber schwarzbraunes Schwefelsilber fällt (e).

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand, bestehend aus Kohle, Silicium und fremden Metallen, darf nicht mehr als 0,02 gr betragen.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Eisens Nr. 4 a.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Ferrum pulveratum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2 e.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. hydrochloric. Nr. 4 c Seite 114.*
d. *Formel siehe bei Prüfung von Ferrum pulveratum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2 b.*
e. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. hydrochloric. Nr. 4 g Seite 114.*

3) 0,3 gr reduziertes Eisen werden mit 50 gr Quecksilberchloridlösung (1 = 19) unter Ausschlufs der Luft während einer Stunde im Wasserbade digeriert, dann nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 ccm ergänzt und nach dem Mischen zum Absetzen hingestellt. Das Quecksilberchlorid verwandelt das Eisen in Eisenchlorür unter Bildung von Quecksilberchlorür (a). Gleichzeitig vorhandene Sauerstoffverbindungen des Eisens werden durch Quecksilberchlorid nicht zerlegt. 25 ccm der klaren Flüssigkeit dürfen nach Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht weniger als 38 ccm der volumetrischen übermangansauren Kaliumlösung zur Oxydation verbrauchen. Das Eisenchlorür, die Salzsäure und übermangansaures Kalium wirken in der Weise aufeinander, dafs Eisenchlorid, Chlorkalium, Manganchlorür und Wasser entstehen (b).

a. $2\,HgCl^2$	+	Fe	=	$FeCl^2$	+	Hg^2Cl^2
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid)		Eisen		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Quecksilberchlorür (Mercurochlorid)

b. $10\,FeCl^2$ + $2\,KMnO^4$ + $16\,HCl$ =

Eisenchlorür (Ferrochlorid) (entsprechend $10\,Fe = 10 . 56$) — Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) ($2 . 158,1$) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$5\,Fe^2Cl^6$ + $2\,KCl$ + $2\,MnCl^2$ + $8\,H^2O$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Manganchlorür (Manganochlorid) — Wasser

Da von den 100 ccm Flüssigkeit nur 25 ccm zur Titrierung verwendet wurden und diese 38 ccm der volumetrischen übermangansauren Kaliumlösung zur Oxydation verbrauchen sollen, so würden 100 ccm der Flüssigkeit $4 \times 38 =$ 152 ccm übermangansaurer Kaliumlösung hierzu nötig haben. In 1000 ccm der letzteren Lösung ist 1 gr des Salzes enthalten, obige 152 ccm enthalten daher 0,152 gr übermangansaures Kalium. Da 316,2 Teile übermangansaures Kalium 560 Teilen Eisen entsprechen, so entsprechen 0,152 gr des ersteren:

$$\overset{KMnO^4}{316,2} : \overset{Fe}{560} = \overset{KMnO^4}{0,152} : x$$
$$x = 0,2692 \text{ gr Eisen.}$$

Wenn 0,3 gr Ferrum reductum 0,2692 gr Eisen enthalten sollen, so enthalten 100 gr:

$$0,3 : 0,2692 = 100 : x$$
$$x = 89,73 \text{ gr Eisen.}$$

Eisen und Sauerstoff.

Eisenoxydul	FeO	
Eisenhydroxydul	$Fe(OH)^2$	$= Fe\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Eisenoxyd	Fe^2O^3	
Eisenhydroxyd	$Fe^2(OH)^6$	
Eisenoxyduloxyd	Fe^3O^4	$= \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} Fe^2 \Big\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix} Fe$
Eisensäure	H^2FeO^4	$= FeO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$

Eisenoxydul (Ferrooxyd).

$FeO.$

Molekulargewicht = 72.

Darstellung. Im reinen Zustande läfst es sich nicht darstellen, da es sich ungemein leicht höher oxydiert. Leitet man ein Gemenge von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd (erhalten durch Zersetzung von Oxalsäure durch Schwefelsäure) über glühendes Eisenoxyd, so bleibt Eisenoxydul zurück.

Fe^2O^3	+	CO^2	+	CO	=	$2FeO$	+	$2CO^2$
Eisenoxyd		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Kohlenoxyd		Eisenoxydul		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

Eigenschaften. 1) Das Eisenoxydul ist ein sammetschwarzes Pulver, das sich an der Luft zuerst zu Eisenoxyduloxyd (a), dann zu Eisenoxyd (b) oxydiert; erhitzt verbrennt es zu Eisenoxyd.

a.	$6FeO$	+ O^2	=	$2Fe^3O^4$	
	Eisenoxydul	Sauerstoff		Eisenoxyduloxyd	
b.	$4Fe^3O^4$	+ O^2	=	$6Fe^2O^3$	
	Eisenoxyduloxyd	Sauerstoff		Eisenoxyd	

2) Von Salzsäure wird es leicht gelöst zu Eisenchlorür.

FeO	+	$2HCl$	=	$FeCl^2$	+	H^2O
Eisenoxydul		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Wasser

Eisenhydroxydul.

$$Fe(OH)^2 = \begin{array}{l} Fe^{IV} \begin{cases} O'' - H' \\ O'' - H' \end{cases} \\ \Vert \\ Fe^{IV} \begin{cases} O'' - H' \\ O'' - H' \end{cases} \end{array} = Fe'' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Darstellung. Wird eine durch Kochen von Luft befreite Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer gekochten Lösung von Kali- oder Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein weifser Niederschlag von Eisenhydroxydul aus.

$FeSO^4$	+	$2KOH$	=	$Fe(OH)^2$	+	K^2SO^4
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Kaliumhydroxyd		Eisenhydroxydul		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

Eigenschaften. Das weifse Eisenhydroxydul oxydiert sich sehr schnell an der Luft, wird schmutziggrün und verwandelt sich in Eisenhydroxyduloxyd (a) und zuletzt in rotbraunes Eisenhydroxyd (b). Es ist eine starke Base und bildet mit Säuren Eisenoxydulsalze (c).

a. $6Fe(OH)^2 + O^2 = 2Fe^3O^3(OH)^2 + 4H^2O$

Eisenhydroxydul, Sauerstoff, Eisenhydroxyduloxyd, Wasser

b. $4Fe^3O^3(OH)^2 + O^2 + 14H^2O = 6Fe^2(OH)^6$

Eisenhydroxyduloxyd, Sauerstoff, Wasser, Eisenhydroxyd

c. $Fe(OH)^2 + H^2SO^4 = FeSO^4 + 2H^2O$

Eisenhydroxydul, Schwefelsäure, Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat), Wasser

Eisenoxyd (Ferrioxyd).

$$Fe^2O^3 = \begin{matrix} Fe^{IV} \lessgtr O'' \\ | \quad > O'' \\ Fe^{IV} \lessgtr O'' \end{matrix} = FeO^3$$

Molekulargewicht = 160.

Vorkommen. Das Eisenoxyd findet sich in der Natur als Eisenglanz, Eisenglimmer, Roteisenstein und Blutstein oder Glaskopf.

Darstellung. 1) Man glüht Eisenhydroxyd, wobei Wasser entweicht und Eisenoxyd zurückbleibt.

$$\underset{\text{Eisenhydroxyd}}{Fe^2(OH)^6} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

2) Man glüht schwefelsaures Eisenoxydul mit etwas Kochsalz. Es entweicht Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid und Eisenoxyd bleibt zurück (a). Der Zusatz von Kochsalz hat den Zweck, etwa gebildetes basisch schwefelsaures Eisenoxyd wieder zu zersetzen, indem schwefelsaures Natrium und Eisenchlorid entsteht (b), welche durch Behandlung des Glührückstandes mit Wasser entfernt werden.

a. $$\underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)}}{2FeSO^4} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)}}{SO^2} + \underset{\text{Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd)}}{SO^3}$$

b. $$\underset{\text{Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat)}}{3Fe^2O(SO^4)^2} + \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{12NaCl} =$$

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{Eisenchlorid (Ferrichlorid)}}{2Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)}}{6Na^2SO^4}$$

Eigenschaften. Das Eisenoxyd ist ein rotbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser unlöslich, in Säuren schwer löslich ist. Durch Wasserstoff wird es in der Glühhitze zu Eisen reduziert. Auch Kohle reduziert es, doch bleibt dem Eisen etwas Kohlenstoff beigemengt.

Formel siehe bei Darstellung von reinem Eisen Nr. 2.

Eisenhydroxyd (Ferrihydroxyd).

$$Fe^2(OH)^6 = \begin{matrix} Fe^{IV} \begin{cases} O'' - H' \\ O'' - H' \\ O'' - H' \end{cases} \\ | \\ Fe^{IV} \begin{cases} O'' - H' \\ O'' - H' \\ O'' - H' \end{cases} \end{matrix} = Fe(OH)^6$$

Molekulargewicht = 214.

Vorkommen. Das Eisenhydroxyd findet sich in der Natur

als Limnit. Wasserärmere Verbindungen sind der Brauneisenstein $Fe^4O^3(OH)^6$, der Göthit oder Nadeleisenstein $Fe^2O^2(OH)^2$, der Gelbeisenstein, auch Wiesen- oder Raseneisenstein genannt, $Fe^2O(OH)^4$.

Darstellung. Versetzt man eine verdünnte kalte Lösung eines Eisenoxydsalzes oder des Eisenchlorids mit überschüssigem Ammoniak, so scheidet sich Eisenhydroxyd aus.

$$Fe^2(SO^4)^3 + 6NH^3 + 6H^2O = Fe^2(OH)^6 + 3(NH^4)^2SO^4$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Ammoniak — Wasser — Eisenhydroxyd — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

Eigenschaften. 1) Das Eisenhydroxyd ist eine braune Masse, die beim Glühen in Eisenoxyd übergeht (a). Frisch löst es sich leicht in Säuren zu Eisenoxydsalzen (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Eisenoxyd Nr. 1.*

b. $$Fe^2(OH)^6 + 3H^2SO^4 = Fe^2(SO^4)^3 + 6H^2O$$

Eisenhydroxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Wasser

2) Wird Eisenhydroxyd längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, so wird es in Säuren immer unlöslicher, indem wasserärmere Verbindungen entstehen, wie $Fe^4O^3(OH)^6 = Fe^2O^3 . Fe^2(OH)^6$ (a) und $Fe^2O^2(OH)^2 = Fe^2O^3 . H^2O$ (b). Erstere Verbindung entsteht auch, wenn heiſse Lösungen von Eisenoxydsalzen mit Alkalihydroxyden oder Ammoniak gefällt werden. Auch stellt dieses Hydroxyd den Hauptbestandteil des Eisenrostes dar.

a. $$2Fe^2(OH)^6 = Fe^4O^3(OH)^6 + 3H^2O$$

Eisenhydroxyd — Eisenanhydroxyd — Wasser

b. $$F^4O^3(OH)^6 = 2Fe^2O^2(OH)^2 + H^2O$$

Eisenanhydroxyd — Eisenanhydroxyd — Wasser

3) Frisch gefälltes Eisenhydroxyd wird von Eisenchloridlösung und von einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd in groſser Menge gelöst. Zucker, Glycerin, Wein- und Citronensäure verhindern die Fällung des Eisenhydroxyds aus Eisenoxydsalzen durch Alkalihydroxyd, indem diese Körper das Eisenhydroxyd löslich machen.

Deutsche Pharmac. Antidotum Arsenici.

Siehe bei Arseniger Säure S. 165.

Liquor Ferri oxychlorati.

$$Fe^2Cl^6 + 8Fe^2(OH)^6.$$

Darstellung. 35 Teile Eisenchloridlösung werden mit 160 Teilen Wasser verdünnt und in ein Gemisch von 35 Teilen Ammoniak und 320 Teilen Wasser

unter Umrühren eingegossen. Es fällt Eisenhydroxyd heraus und Chlorammonium ist in Lösung (a). Der Niederschlag wird ausgewaschen, abgeprefst, mit 3 Teilen Salzsäure versetzt und nach 3tägigem Stehen bis zur vollständigen Lösung gelinde erwärmt. Das sich bildende Eisenchlorid verbindet sich mit dem Eisenhydroxyd zu löslichem Eisenoxychlorid (b). Die Lösung wird auf das spez. Gew. von 1,050 gebracht.

a. $Fe^2Cl^6 + 6NH^3 + 6H^2O = Fe^2(OH)^6 + 6NH^4Cl$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Ammoniak — Wasser — Eisenhydroxyd — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

b. $9Fe^2(OH)^6 + 6HCl = [Fe^2Cl^6 + 8Fe^2(OH)^6] + 6H^2O$

Eisenhydroxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid — Eisenoxychlorid — Wasser

Prüfung. 1) Braunrote, klare Flüssigkeit von wenig adstringierendem Geschmacke, welche nahezu 3,5 Prozent Eisen enthält.

2) 1 ccm mit 15 ccm Wasser verdünnt, mit 1 Tropfen Salpetersäure und 2 Tropfen Zehntel Normalsilberlösung versetzt, mufs bei durchfallendem Lichte klar erscheinen. Eine weifse Trübung von Chlorsilber würde Chlorammonium anzeigen. Die Eisenoxychloridlösung wird durch salpetersaures Silber nicht getrübt.

Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum Nr. 1 a Seite 351.

Ferrum oxydatum saccharatum solubile.

Darstellung. 9 Teile gepulverten Zuckers werden in 9 Teilen Wasser gelöst, dann 30 Teile Eisenchloridlösung und hierauf nach und nach unter Umrühren eine in der Wärme bereitete und wieder erkaltete Lösung von 24 Teilen kohlensauren Natriums in 48 Teilen Wasser zugefügt. Es bildet sich Eisenhydroxyd und Chlornatrium unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid (a). Ein Teil des Eisenhydroxyds bleibt mit Hilfe von Zucker als Eisensaccharat gelöst. Nachdem die Kohlensäure möglichst entwichen ist, werden 24 Teile Natronlauge nach und nach zugesetzt und die Mischung so lange stehen gelassen, bis sie klar geworden ist, indem sich eine Verbindung von Natriumoxyd, Eisenoxyd und Zucker, Natriumferrisaccharat, gebildet. Nach Zusatz von 9 Teilen saurem kohlensauren Natrium, um das überschüssige Natriumhydroxyd in kohlensaures Natrium umzuwandeln (b), werde sofort mit 600 Teilen siedenden Wassers verdünnt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Es wird dadurch das Natriumferrisaccharat gefällt. Nach der Klärung werde die Flüssigkeit entfernt und der Niederschlag noch zweimal auf gleiche Weise mit 400 Teilen heifsen Wassers behandelt. Der auf einem feuchten Tuche gesammelte Niederschlag werde so lange mit heifsem Wasser behandelt, bis das Waschwasser mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt durch salpetersaures Silber nur opalisierend getrübt wird, somit nur mehr Spuren von Chlornatrium vorhanden (c). Der ausgeprefste Niederschlag werde mit 50 Teilen Zucker vermischt, im Dampfbade unter Umrühren zur Trockne gebracht und dann mit so viel Zuckerpulver vermischt, dafs die Gesamtmenge 100 Teile betrage.

a. $Fe^2Cl^6 + 3Na^2CO^3 + 3H^2O =$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Wasser

$Fe^2(OH)^6 + 6NaCl + 3CO^2$

Eisenhydroxyd — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $NaOH + NaHCO^3 = Na^2CO^3 + H^2O$

Natriumhydroxyd + Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat) = Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) + Wasser

c. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.*

Prüfung. 1) Rotbraunes, süsses Pulver, schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Teilen 3 Teile Eisen enthaltend, und mit der 20fachen Menge heifsen Wassers eine völlig klare, rotbraune, kaum alkalisch reagierende Lösung gebend, die durch Ferrocyankalium für sich nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird. Die Salzsäure zersetzt die Verbindung, indem Eisenchlorid und Chlornatrium sich bildet, und ersteres gibt mit Ferrocyankalium einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanür (Berlinerblau).

$3K^4[Fe(CN)^6] + 2Fe^2Cl^6 = Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + 12KCl$

Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) + Eisenchlorid (Ferrichlorid) = Ferriferrocyanür (Berlinerblau) + Chlorkalium (Kaliumchlorid)

2) Die mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erhitzte, dann wieder erkaltete wässerige Lösung (1 = 20) darf durch salpetersaures Silber nur opalisierend getrübt werden. Durch die Schwefelsäure wird die Verbindung zersetzt; es entsteht schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Natrium. Ist Chlornatrium zugegen, so entsteht durch salpetersaures Silber eine weifse Fällung von Chlorsilber.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.

3) 2 gr des Präparates werden bei Luftzutritt bis zur Zerstörung des Zuckers geglüht. Es bildet sich Eisenoxyd, das durch den Kohlenstoff des Zuckers teilweise zu Eisen reduziert wird. Wird der zerriebene Rückstand wiederholt mit heifser Salzsäure ausgezogen, so löst sich Eisenchlorid und etwas Eisenchlorür (a). Um letzteres in Eisenchlorid überzuführen, erhitzt man das Filtrat mit einigen Krystallen chlorsaures Kalium, bis aller Chlorgeruch verschwunden (b). Nach dem Erkalten werde die Flüssigkeit nach Zusatz von 1 gr Jodkalium in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase eine Stunde bei gelinder Wärme bei Seite gestellt. Das Jodkalium setzt sich mit dem Eisenchlorid um in Eisenchlorür, Chlorkalium und freies Jod (c). Man versetze hierauf mit etwas Jodzinkstärkelösung und dann mit so viel $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaurer Natriumlösung, bis die zuletzt blaue Färbung der Jodstärke eben verschwindet. Das Jod oxydiert das unterschwefligsaure Natrium zu tetrathionsaurem Natrium unter Bildung von Jodnatrium (d). Man soll bis zu diesem Punkte 10 bis 10,7 ccm der unterschwefligsauren Natriumlösung gebrauchen.

a. $Fe^2O^3 + Fe + 8HCl =$

Eisenoxyd + Eisen + Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) =

$Fe^2Cl^6 + FeCl^2 + 3H^2O + H^2$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) + Eisenchlorür (Ferrochlorid) + Wasser + Wasserstoff

b. $6FeCl^2 + KClO^3 + 6HCl =$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) + Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat) + Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) =

$3Fe^2Cl^6 + KCl + 3H^2O$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) + Chlorkalium (Kaliumchlorid) + Wasser

c. $Fe^2Cl^6 + 2KJ = 2FeCl^2 + 2KCl + J^2$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) (entsprechend 2 Fe = 2 . 56) + Jodkalium (Kaliumjodid) = Eisenchlorür (Ferrochlorid) + Chlorkalium (Kaliumchlorid) + Jod (2 . 127)

d. *Formel siehe bei Prüfung von Jodum Nr. 4 Seite 131.*

1 Molekül unterschwefligsaures Natrium (= 248) vermag 1 Atom Jod (= 127) zu binden. Die 1/10 Normal unterschwefligsaure Natriumlösung enthält 24,8 gr zu 1 Liter gelöst; 1 ccm dieser Lösung enthält demnach 0,0248 gr des Salzes und dieses entspricht 0,0127 gr Jod. 10 bis 10,7 ccm der unterschwefligsauren Natriumlösung entsprechen daher:

$$10 \times 0{,}0127 \text{ gr} = 0{,}127 \text{ gr bis}$$
$$10{,}7 \times 0{,}0127 \text{ gr} = 0{,}13589 \text{ gr Jod.}$$

1 Molekül Eisenchlorid, entsprechend 2 Atomen Eisen (2 . 56 = 112) vermag 2 Atome Jod (2 . 127 = 254) aus Jodkalium abzuscheiden, somit entspricht 1 Atom Jod (= 127) 1 Atom Eisen (= 56).

0,127 gr Jod entsprechen daher:

$$\overset{J}{127} : \overset{Fe}{56} = \overset{J}{0{,}127} : x$$
$$x = 0{,}056 \text{ gr Eisen}$$

und 0,13589 gr Jod:

$$\overset{J}{127} : \overset{Fe}{56} = 0{,}13589 : x$$
$$x = 0{,}0599 \text{ gr Eisen.}$$

2 gr des Präparats müssen 0,056 bis 0,0599 gr Eisen, 100 gr desselben 2,8 bis 2,99 gr Eisen enthalten.

Oesterr. Pharmac. Ferrum hydrico-oxydatum dialysatum liquidum.

(Ferrum oxydatum dialysatum solutum.)

Darstellung. Frisch gefälltes Eisenhydroxyd vermag sich in Eisenchloridlösung aufzulösen. Wird diese Lösung der Dialyse unterworfen, so diffundiert die gröfsere Menge Eisenchlorid, während im inneren Gefäfse eine Lösung von Eisenhydroxyd mit wenig Eisenchlorid zurückbleibt.

Formel siehe bei Darstellung von Liquor Ferri oxychlorati b.

Prüfung. 1) Die Flüssigkeit sei klar, von tief roter Farbe, schmecke schwach zusammenziehend und verwandle sich auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure rasch in eine Gallerte, indem Eisenhydroxyd ausgeschieden wird.

2) 20 gr der Flüssigkeit sollen beim Verdampfen 1 gr Rückstand hinterlassen, welcher aus Eisenoxyd bestehe, dem nur eine geringe Menge Eisenoxychlorid beigemengt ist. Man erkennt dieses daran, dafs der Rückstand, in Salpetersäure gelöst, wobei sich salpetersaures Eisenoxyd und Chlorwasserstoff bildet (a), durch salpetersaures Silber einen Niederschlag von Chlorsilber (b) erzeugt. Eine geringe Fällung wird stets erfolgen, da die Flüssigkeit stets etwas Eisenchlorid gelöst enthält.

a. $Fe^2OCl^4 + 6HNO^3 = Fe^2(NO^3)^6 + H^2O + 4HCl$

Eisenoxychlorid	Salpetersäure	Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat)	Wasser	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure Nr. 4 a Seite 112.*

Eisenoxyduloxyd.

$$Fe^3O^4 = FeO . Fe^2O^3 = FeO . FeO^3.$$

Molekulargewicht = 232.

Vorkommen. Das Eisenoxyduloxyd kommt in der Natur vor als Magneteisenstein.

Bildung und Darstellung. 1) Wird Eisen an der Luft geglüht, so überzieht es sich mit einer Schichte von Eisenoxyduloxyd, die beim Schlagen abspringt (Hammerschlag).

Formel siehe bei den Eigenschaften des Eisens Nr. 2.

2) Leitet man Wasserdampf über glühendes Eisen, so entweicht Wasserstoff und Eisenoxyduloxyd bleibt zurück.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Eisens Nr. 5.

Eigenschaften. 1) Das Eisenoxyduloxyd ist eine schwarzgrüne, metallische Masse, die sich in Salzsäure zu Eisenchlorid und Eisenchlorür löst (a). Giefst man diese Lösung in Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich Eisenhydroxyduloxyd aus (b).

a. $Fe^3O^4 + 8HCl = FeCl^2 + Fe^2Cl^6 + 4H^2O$

Eisenoxyduloxyd; Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid); Eisenchlorür (Ferrochlorid); Eisenchlorid (Ferrichlorid); Wasser

b. $FeCl^2 + Fe^2Cl^6 + 8NH^3 + 5H^2O =$

Eisenchlorür (Ferrochlorid); Eisenchlorid (Ferrichlorid); Ammoniak; Wasser

$Fe^3O^3(OH)^2 + 8NH^4Cl$

Eisenhydroxyduloxyd; Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

2) Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich das Eisenoxyduloxyd in Eisenoxyd.

$$4Fe^3O^4 + O^2 = 6Fe^2O^3$$

Eisenoxyduloxyd; Sauerstoff; Eisenoxyd

Oesterr. Pharmac. Ferrum oxydato-oxydulatum.

(Aethiops martialis.)

Darstellung. 32 gr krystall. schwefelsaures Eisen löse man in 32 gr gemeinen Wassers, dann mische man zu 6 gr konzentrierte reine Schwefelsäure. In die heifse Lösung tröpfle man so viel rohe Salpetersäure zu, bis sich alles Eisenoxydulsalz in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt hat (a), was man daran erkennt, dafs Ammoniak einen rotbraunen Niederschlag von Eisenhydroxyd erzeugt (b). Die verdünnte Lösung vermische man mit der zehnfachen Menge heifsen Wassers und mit einer Auflösung von 16 gr reinen schwefelsauren Eisens in 64 gr gemeinen Wassers, sodann mit der nötigen Menge Ammoniak, bis kein Niederschlag von Eisenhydroxyduloxyd mehr entsteht (c). Die Mischung koche man in einem eisernen Gefäfse auf, bis der gallertartige Niederschlag sich in ein schwarzes Pulver verwandelt hat. Nachdem letzterer ausgewaschen, werde er abfiltriert und getrocknet.

a. $2FeSO^4 + H^2SO^4 + 2HNO^3 = Fe^2(SO^4)^3 + 2H^2O + 2NO^2$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat); Schwefelsäure; Salpetersäure; Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat); Wasser; Stickstoffdioxyd

b. *Formel siehe bei Darstellung von Eisenhydroxyd.*

c. $$FeSO^4 + Fe^2(SO^4)^3 + 8NH^3 + 5H^2O =$$

$FeSO^4$	$Fe^2(SO^4)^3$	$8NH^3$	$5H^2O$
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)	Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)	Ammoniak	Wasser

$$Fe^3O^3(OH)^2 + 4(NH^4)^2SO^4$$

$Fe^3O^3(OH)^2$	$4(NH^4)^2SO^4$
Eisenhydroxyduloxyd	Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

Prüfung. Es sei ein schwarzes, sehr feines Pulver, in Säuren vollständig löslich. Ist dasselbe mit Tierkohle verfälscht, so bleibt ein schwarzer Rückstand.

$$Fe^3O^3(OH)^2 + 8HCl = FeCl^2 + Fe^2Cl^6 + 5H^2O$$

$Fe^3O^3(OH)^2$	$8HCl$	$FeCl^2$	Fe^2Cl^6	$5H^2O$
Eisenhydr-oxyduloxyd	Chlorwasserstoff (Wasserstoff-chlorid)	Eisenchlorür (Ferrochlorid)	Eisenchlorid (Ferrichlorid)	Wasser

---

Eisensäure.

$$H^2FeO^4 = FeO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Die Eisensäure ist, wie auch ihr Anhydrid, in freiem Zustande nicht bekannt. Das eisensaure Kalium erhält man, indem man ein Gemenge von Eisenfeile und salpetersaurem Kalium in einen rotglühenden Tiegel einträgt. Das freiwerdende Stickoxyd nimmt sogleich Sauerstoff aus der Luft auf und entweicht als Stickstoffdioxyd.

$$Fe + 2KNO^3 = K^2FeO^4 + 2NO$$

Fe	$2KNO^3$	K^2FeO^4	$2NO$
Eisen	Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)	Eisensaures Kalium	Stickoxyd

$$O^2 — 2NO^2$$

O^2	$2NO^2$
Sauerstoff der Luft	Stickstoffdioxyd

Eigenschaften. Das eisensaure Kalium ist eine schwarze Masse, die sich in Wasser mit kirschroter Farbe löst. Beim Kochen der Lösung zersetzt sich dieselbe in Eisenhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Sauerstoff (a). Wird die Lösung mit einer Säure versetzt, so zerfällt die freiwerdende Eisensäure in Eisenhydroxyd und Sauerstoff (b).

a. $$4K^2FeO^4 + 10H^2O = 2Fe^2(OH)^6 + 8KOH + 3O^2$$

$4K^2FeO^4$	$10H^2O$	$2Fe^2(OH)^6$	$8KOH$	$3O^2$
Eisensaures Kalium	Wasser	Eisenhydroxyd	Kaliumhydroxyd	Sauerstoff

b. $$4K^2FeO^4 + 4H^2SO^4 + 2H^2O =$$

$4K^2FeO^4$	$4H^2SO^4$	$2H^2O$
Eisensaures Kalium	Schwefelsäure	Wasser

$$4K^2SO^4 + 2Fe^2(OH)^6 + 3O^2$$

$4K^2SO^4$	$2Fe^2(OH)^6$	$3O^2$
Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)	Eisenhydroxyd	Sauerstoff

Eisensalze.

I. Eisenoxydulsalze (Ferrosalze).

Die Eisenoxydulsalze enthalten in 1 Molekül 2 Atome Eisen,

welche durch je zwei Verwandtschaftseinheiten unter sich verbunden sind, so dafs von den 8 Affinitäten nur mehr 4 übrig geblieben sind

Fe=
‖ . In den Eisenoxydulsalzen sind daher 4 Atome Hydroxyl-
Fe=

wasserstoff der Säure durch das vierwertige Doppelatom Fe^{IV} vertreten. In der Regel halbiert man aber die Formel, indem man z. B. statt Fe^2Cl^2 — FeCl, statt $Fe^2(SO^4)^2$ — $FeSO^4$ etc. schreibt. Das Eisenatom erscheint dann zweiwertig.

Erkennung. 1) Schwefelwasserstoff fällt die Eisenoxydulsalze aus saurer Lösung nicht; Schwefelammonium fällt daraus schwarzes Eisensulfür (a), das in Schwefelammonium unlöslich ist, löslich aber in Salzsäure zu Eisenchlorür (b).

a. $FeSO^4 + 2(NH^4)SH = FeS + (NH^4)^2SO^4 + H^2S$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)	Ammonium-hydrosulfid (Schwefel-ammonium)	Schwefeleisen (Eisensulfür)	Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)	Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Ferrum pulveratum Nr. 2 b.*

2) Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammoniak fällen grauweifses Eisenhydroxydul (a), das an der Luft sogleich Sauerstoff aufnimmt und in Eisenhydroxyduloxyd (b) und dann in rotbraunes Eisenhydroxyd (c) übergeht.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Eisenhydroxydul.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Eisenhydroxyduls a.*

c. *Formel siehe ebenda b.*

3) Kohlensaures Natrium und saures kohlensaures Natrium fällen weifses kohlensaures Eisenoxydul (a), das an der Luft rasch graugrün wird, indem es Kohlensäureanhydrid abgibt und Sauerstoff und Wasser aufnimmt und sich in Eisenhydroxyd verwandelt (b).

a. $FeSO^4 + Na^2CO^3 = FeCO^3 + Na^2SO^4$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrocarbonat)	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b. $4FeCO^3 + O^2 + 6H^2O = 2Fe^2(OH)^6 + 4CO^2$

Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrocarbonat)	Sauerstoff	Wasser	Eisenhydroxyd	Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

4) Ferrocyankalium erzeugt in Eisenoxydulsalzen bei Luftabschlufs einen weifsen Niederschlag von Kaliumferroferrocyanür (a), der an der Luft alsbald, durch Einwirkung von Chlor aber sogleich blau wird, indem er in Kaliumferriferrocyanür übergeht (b).

a. $FeSO^4 + K^4[Fe(CN)^6] = K^2Fe[Fe(CN)^6] + K^2SO^4$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) — Kaliumferroferrocyanür — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

b. $2K^2Fe[Fe(CN)^6] + Cl^2 = K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2 + 2KCl$

Kaliumferroferrocyanür — Chlor — Kaliumferriferrocyanür — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

5) Ferridcyankalium erzeugt sogleich einen tiefblauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbullsblau).

$3FeSO^4 + K^6[Fe^2(CN)^{12}] = Fe^3[Fe^2(CN)^{12}] + 3K^2SO^4$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid) — Ferroferricyanid (Turnbullsblau) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

6) Uebermangansaures Kalium oxydiert die Eisenoxydulsalze zu Eisenoxydsalzen, indem es zu Manganoxydul reduziert wird. Bei Gegenwart von freier Säure entsteht ein Manganoxydul- und Kaliumsalz.

Formel siehe bei Prüfung von Ferrum pulveratum Nr. 5 b.

Wichtigere Eisenoxydulsalze.

Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrocarbonat).

$$FeCO^3 = O'' = C^{IV} \begin{matrix} \diagup O'' \diagdown \\ \diagdown O'' \diagup \end{matrix} Fe'' = CO \left\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right. Fe$$

Molekulargewicht = 116.

Vorkommen. Das kohlensaure Eisenoxydul findet sich in der Natur als Spatheisenstein, gemengt mit den kohlensauren Salzen des Mangans, Calciums und Magnesiums. Auch findet es sich gelöst in den Stahlquellen oder Eisensäuerlingen.

Darstellung. Wird eine heifse Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer heifsen Lösung von kohlensaurem Natrium bei Luftabschlufs gemengt, so scheidet sich ein weifser, flockiger Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul ab.

Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydulsalze Nr. 3 a.

Eigenschaften. Das kohlensaure Eisenoxydul nimmt rasch Sauerstoff aus der Luft auf, wird graugrün und zuletzt rotbraun, indem sich Eisenhydroxyd bildet.

Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydulsalze Nr. 3 b.

Deutsche Pharmac. Ferrum carbonicum saccharatum.

Darstellung. 50 Teile schwefelsaures Eisenoxydul löse man in 200 Teilen siedenden Wassers, filtriere in eine geräumige Flasche, welche eine Lösung von 35 Teilen saurem kohlensauren Natrium in 500 Teilen lauwarmen Wassers

enthält. Es scheidet sich kohlensaures Eisenoxydul ab, während Kohlensäureanhydrid entweicht (a). Nachdem die Flasche mit heifsem Wasser gefüllt ist, verschliefse man sie lose, lasse den Niederschlag absetzen und wasche ihn so lange mit heifsem Wasser, bis die abgezogene Flüssigkeit durch salpetersaures Baryum kaum mehr getrübt wird, also kein schwefelsaures Natrium mehr enthält (b). Den Niederschlag bringe man in eine Porzellanschale, welche 10 Teile gepulverten Milchzucker und 30 Teile gepulverten Zucker enthält, und verdampfe im Dampfbade zur Trockne. Den gepulverten Rückstand vermenge man mit so viel ausgetrocknetem Zuckerpulver, dafs das Gesamtgewicht 100 Teile beträgt. Durch den Zuckerzusatz wird die Oxydation des kohlensauren Eisenoxyduls verzögert.

a. $FeSO^4 . 7H^2O$ + $2NaHCO^3$ =
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) (278) — Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat) (2 . 84)

$FeCO^3$ + Na^2SO^4 + CO^2 + $8H^2O$
Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrocarbonat) (116) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b Seite 307.*

Prüfung. 1) Ein grünlichgraues Pulver, süfs, schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Teilen 10 Teile Eisen enthaltend. In Salzsäure ist es unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit löslich, welche Eisenchlorür und Eisenchlorid enthält (a) und die mit Wasser verdünnt sowohl mit Ferrocyankalium wie mit Ferridcyankalium einen blauen Niederschlag gibt. Ersterer ist Ferriferrocyanür (Berlinerblau) (b), letzterer Ferroferricyanid (Turnbullsblau) (c).

a. $FeCO^3$ + $Fe^2(OH)^6$ + $8HCl$ =
Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrocarbonat) — Eisenhydroxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$FeCl^2$ + Fe^2Cl^6 + CO^2 + $7H^2O$
Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. $2Fe^2Cl^6$ + $3K^4[Fe(CN)^6]$ = $Fe^4[Fe(CN)^6]^3$ + $12KCl$
Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) — Ferriferrocyanür (Berlinerblau) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

c. $3FeCl^2$ + $K^6[Fe^2(CN)^{12}]$ = $Fe^3[Fe^2(CN)^{12}]$ + $6KCl$
Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid) — Ferroferricyanid (Turnbullsblau) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

2) Die mit Hilfe einer möglichst geringen Menge Salzsäure dargestellte wässerige Lösung ($1 = 50$) darf durch salpetersaures Baryum nicht sofort getrübt werden, was der Fall wäre, wenn mehr als Spuren von schwefelsaurem Natrium zugegen.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b Seite 307.

3) 1 gr des Präparats werde bei Luftzutritt bis zur Zerstörung des Zuckers geglüht. Es hinterbleibt Eisenoxyd und etwas metallisches Eisen, das durch Reduktion des Eisenoxyds durch den Kohlenstoff des Zuckers entstanden. Der Rückstand werde mit heifser Salzsäure vollständig ausgezogen, wobei sich Eisenchlorür und Eisenchlorid löst (a), und das Filtrat nach Zusatz einiger Krystalle von chlorsaurem Kalium bis zur vollständigen Oxydation des Eisens und Beseitigung des Chlors erhitzt. Das Eisenchlorür wird dadurch in Eisenchlorid übergeführt (b). Nach dem Erkalten und nach Zusatz von 2 gr Jodkalium werde

die Flüssigkeit in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche eine Stunde lang in gelinder Wärme beiseite gestellt. Das Eisenchlorid wird durch das Jodkalium zu Eisenchlorür reduziert unter Bildung von Chlorkalium und Freiwerden von Jod (c). Nach Zusatz von Jodzinkstärkelösung werde so lange $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaure Natriumlösung hinzugefügt, bis die zuletzt blaue Farbe der Jodstärke gerade verschwindet. Das Jod setzt sich mit dem unterschwefligsauren Natrium um in Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium (d). Es müssen bis zu diesem Punkte mindestens 17 ccm der $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsauren Natriumlösung gebraucht werden.

a.
b.
c.
d.
} *Formeln siehe bei Prüfung von Ferrum oxydatum saccharatum solubile Nr. 3 a, b, c und d.*

1 Molekül unterschwefligsaures Natrium (= 248) vermag 1 Atom Jod (= 127) zu binden. 1 Atom Jod entspricht aber 1 Atom Eisen (= 56) (siehe Prüfung von Ferrum oxydatum saccharatum solubile). 1 ccm der $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsauren Natriumlösung, welches 0,0248 gr des Salzes enthält, entspricht daher 0,0056 gr Eisen, und 17 ccm der ersteren $17 \times 0{,}0056 = 0{,}0952$ gr Eisen, welche in 1 gr des Präparats zum mindesten enthalten sein müssen; in 100 gr müssen daher 9,52 gr Eisen enthalten sein.

Oesterr. Pharmac. Ferrum carbonicum saccharatum.

Darstellung. 300 gr krystall. kohlensaures Natrium löse man in einem geräumigen Kolben in 1200 gr Wasser. Zur filtrierten, bis zum Sieden erhitzten Lösung gebe man 50 gr gereinigten Honig und in geteilten Mengen 250 gr gepulvertes krystall. schwefelsaures Eisen. Es fällt kohlensaures Eisenoxydul nieder und Kohlensäureanhydrid entweicht, weil das schwefelsaure Eisenoxydul etwas freie Schwefelsäure enthält. Das hierbei auftretende stärkere Aufschäumen werde durch eine kleine Menge Weingeist gedämpft. Hierauf fülle man den Kolben mit siedendem Wasser, stelle ihn leicht bedeckt zur Seite und lasse absetzen. Die überstehende Flüssigkeit ziehe man mit einem Heber ab, sammle den Niederschlag auf einem Seihtuch, wasche ihn mit heifsem Wasser aus, presse mit der Presse stark aus und vermische ihn mit dem gleichen Gewichte Zuckerpulver innig, worauf man bei gelinder Wärme trocknet. Das Präparat enthält $^1/_3$ bis nahe $^1/_2$ Teil kohlensaures Eisen.

$$FeSO^4.7H^2O + (Na^2CO^3.10H^2O) = FeCO^3 + Na^2SO^4 + 17H^2O$$

$FeSO^4.7H^2O$	$(Na^2CO^3.10H^2O)$	$FeCO^3$	Na^2SO^4	$17H^2O$
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) (278)	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (286)	Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrocarbonat) (116)	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)	Wasser

Prüfung. 1) Es sei ein aschgraues oder grünliches Pulver, das mit Wasser gemischt eine Flüssigkeit geben soll, die abfiltriert und mit Chlorbaryum geprüft nur Spuren eines Niederschlages, herrührend von schwefelsaurem Natrium, anzeigen darf.

Formel siehe bei Prüfung von unterschwefligsaurem Natrium Nr. 3 b Seite 324.

2) In verdünnter Chlorwasserstoffsäure soll es sich mit Aufbrausen lösen. Es bildet sich Eisenchlorür und Eisenchlorid und Kohlensäureanhydrid entweicht.

Formel siehe bei Prüfung von Ferrum carbonic. sacchar. (Deutsche Pharm.) Nr. 1 a.

3) Die saure Lösung darf nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keinen Niederschlag von Schwefelmetall (Kupfer) abscheiden.

$$CuCl^2 + H^2S = CuS + 2HCl$$

$CuCl^2$	H^2S	CuS	$2HCl$
Kupferchlorid (Cuprichlorid)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Schwefelkupfer (Kupfersulfid)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Ein Präparat von bräunlichroter Farbe ist zu verwerfen.

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat; Eisenvitriol).

$$FeSO^4.7H^2O = S''\begin{matrix} / O'' - O'' \backslash \\ \backslash O'' - O'' / \end{matrix} Fe'' + 7H^2O =$$

$$SO^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\} Fe + 7H^2O$$

Molekulargewicht = 278.

Vorkommen. Das schwefelsaure Eisenoxydul findet sich in der Natur als Melanterit und entsteht durch Verwitterung von Eisenkiesen.

Darstellung. 1) Man löst Eisen in verdünnter Schwefelsäure, wobei Wasserstoff entweicht und schwefelsaures Eisenoxydul sich löst, das durch Abdampfen der Lösung in Krystallen erhalten wird.

$$\underset{\text{Eisen (56)}}{Fe} + \underset{\text{Schwefelsäure (98)}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{7H^2O} = \underset{\text{Schwefels. Eisenoxydul (Ferrosulfat) (278)}}{FeSO^4.7H^2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

2) Man läfst Wasser- oder Speerkies, FeS^2, verwittern; es bildet sich schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure (a). Enthält das Schwefelkies Kupferkies, so bildet sich auch schwefelsaures Kupfer (b). Kocht man die wässerige Lösung mit metallischem Eisen, so wird das schwefelsaure Eisenoxyd zu schwefelsaurem Eisenoxydul reduziert, aus dem schwefelsauren Kupfer wird das Kupfer abgeschieden und die freie Schwefelsäure wird an das Eisen gebunden (c). Nach dem Klären wird die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft.

$$\text{a.} \quad \underset{\text{Speerkies (Eisensulfid)}}{3FeS^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{11O^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} =$$

$$\underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)}}{FeSO^4} + \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)}}{Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4}$$

$$\text{b.} \quad \underset{\text{Kupferkies}}{3(FeS^2.2CuS)} + \underset{\text{Sauerstoff}}{23O^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} =$$

$$\underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)}}{FeSO^4} + \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)}}{Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)}}{6CuSO^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4}$$

$$\text{c.} \quad \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)}}{Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat)}}{CuSO^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Eisen}}{3Fe} =$$

$$\underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)}}{5FeSO^4} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

3) Man röstet Schwefelkies in Flammenöfen, wobei der Schwefel zum Teil zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt. Läfst man den Rückstand an feuchter Luft liegen, so bildet sich schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd (a). Ist Kupferkies vorhanden, so bildet sich auch schwefelsaures Kupfer. Man behandelt die Masse mit Wasser und kocht die Lösung mit metallischem Eisen, wodurch das schwefelsaure Eisenoxyd zu schwefelsaurem Eisenoxydul, das schwefelsaure Kupfer zu Kupfer reduziert und freie Schwefelsäure an Eisen gebunden wird (b).

a. $3FeS^2 + 10O^2 = FeSO^4 + Fe^2(SO^4)^3 + 2SO^2$

Schwefelkies (Eisensulfid) — Sauerstoff — Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

b. *Formel siehe oben Nr. 2 c.*

4) Wird Schwefelkies bei Luftabschlufs erhitzt, so destilliert ein Teil Schwefel über und es bleibt die Verbindung Fe^3S^4 zurück (a). Wird dieser Rückstand längere Zeit an der Luft liegen gelassen, so entsteht durch Oxydation schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure (b). Nach Auslaugen und Verdampfen der Lösung krystallisiert Eisenvitriol heraus.

a. $3FeS^2 = Fe^3S^4 + S^2$

Schwefelkies (Eisensulfid) — Schwefeleisen — Schwefel

b. $2Fe^3S^4 + 15O^2 + 2H^2O = 6FeSO^4 + 2H^2SO^4$

Schwefeleisen — Sauerstoff — Wasser — Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Schwefelsäure

5) Als Nebenprodukt erhält man schwefelsaures Eisenoxydul bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff mittels Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure.

Formel siehe bei Darstellung von Schwefelwasserstoff Nr. 1 a Seite 80.

Eigenschaften. 1) Der rohe Eisenvitriol stellt durchsichtige grüne Krystalle dar und enthält meist schwefelsaures Kupfer, Mangan, Zink, Magnesium und basisch schwefelsaures Eisenoxyd beigemengt.

2) Das schwefelsaure Eisenoxydul krystallisiert mit 7 Molekülen Krystallwasser; wird dasselbe im Wasserbade erwärmt, so entweichen 6 Moleküle Krystallwasser, die es an feuchter Luft wieder aufnimmt. Bei 300° verliert es sein letztes Molekül Wasser. Wird es noch stärker erhitzt, so verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in basisch schwefelsaures Eisenoxyd (a) und beim Glühen zerfällt dieses in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid (b). Bei Luftabschlufs erhitzt entsteht basisch schwefelsaures Eisenoxyd und Schwefligsäureanhydrid entweicht (c), und ersteres zerfällt beim Glühen in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid (d).

a. $4 FeSO^4 + O^2 = 2 Fe^2(SO^4)^2O$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Sauerstoff — Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat)

b. $Fe^2(SO^4)^2O = Fe^2O^3 + 2 SO^3$

Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat) — Eisenoxyd — Schwefelsäure-anhydrid (Schwefeltrioxyd)

c. $2 FeSO^4 = Fe^2(SO^4)O^2 + SO^2$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat) — Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)

d. $Fe^2(SO^4)O^2 = Fe^2O^3 + SO^3$

Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat) — Eisenoxyd — Schwefelsäure-anhydrid (Schwefeltrioxyd)

2) Die wässerige Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls scheidet beim Stehen an der Luft basisch schwefelsaures Eisenoxyd ab, während schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure in Lösung sind. Eine gleiche Zersetzung erleiden die Krystalle in feuchtem Zustande.

$12 FeSO^4 + 3 O^2 + 16 H^2O =$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Sauerstoff — Wasser

$2[Fe^4(SO^4)(OH)^{10} . H^2O] + 2 Fe^2(SO^4)^3 + 4 H^2SO^4$

Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat) — Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Schwefelsäure

3) Die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls absorbiert Stickoxydgas, ohne sich damit chemisch zu verbinden, und färbt sich dabei dunkelbraun. Es beruht hierauf der Nachweis der Salpetersäure und salpetersauren Salze (siehe Erkennung der Salpetersäure Nr. 6 Seite 58).

4) Das schwefelsaure Eisenoxydul verbindet sich mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle und des Ammoniums zu schön krystallisierbaren Doppelsalzen, wie:

schwefelsaures Eisenoxydulkalium $K^2Fe(SO^4)^2 . 2 H^2O$
(Kaliumferrosulfat)

schwefelsaures Eisenoxydulammonium $(NH^4)^2Fe(SO^4)^2 . 6 H^2O$ etc.
(Ammoniumferrosulfat)

Deutsche **Pharmac.** Prüfung von **Ferrum sulfuricum crudum.**

1) Krystalle oder krystallinische Bruchstücke von grüner Farbe, meist etwas feucht, seltener an der Oberfläche weifslich bestäubt, mit 2 Teilen Wasser eine etwas trübe, sauer reagierende Flüssigkeit von zusammenziehendem, tintenartigem Geschmacke gebend.

2) Die wässerige Lösung (1 = 5) soll eine blaugrüne Farbe zeigen und keinen erheblichen ockerartigen Bodensatz von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd fallen lassen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des schwefelsauren Eisenoxyduls Nr. 2.

3) Obige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nur schwach gebräunt werden. Ein Niederschlag würde schwefelsaures Kupfer anzeigen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs Nr. 9 α Seite 82.

Ferrum sulfuricum.

Darstellung. 2 Teile reinen Eisendrahtes übergiefse man mit einer Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 8 Teilen Wasser. Es löst sich schwefelsaures Eisenoxydul unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen, filtriere man die noch warme Lösung in 4 Teile Weingeist, den man in kreisender Bewegung erhält. Das Krystallmehl sammle man auf einem Filter, wasche mit etwas Weingeist nach, presse aus und breite zum raschen Trocknen im direkten Sonnenlichte auf Filtrierpapier aus.

Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Eisenoxydul Nr. 1.

Prüfung. 1) Ein krystallinisches, an trockner Luft verwitterndes Pulver, welches sich in 1,8 Teilen Wasser mit grünlichblauer Farbe löst. Selbst eine sehr verdünnte Lösung des Salzes gibt mit Ferridcyankalium einen tiefblauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbullsblau) (a); salpetersaures Baryum erzeugt einen weifsen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (b).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydulsalze Nr. 5.*

b.	$FeSO^4$	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$Fe(NO^3)^2$
	Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Eisenoxydul (Ferronitrat)

2) Die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung sei klar, von grünlichblauer Farbe und fast ohne Wirkung auf blaues Lakmuspapier. Eine trübe Lösung und saure Reaktion würde eine teilweise Oxydation des Präparats anzeigen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des schwefelsauren Eisenoxyduls Nr. 2.

3) 0,5 gr in 20 gr verdünnter Schwefelsäure und 150 gr Wasser gelöst müssen 56 bis 57 ccm der volumetrischen übermangansauren Kaliumlösung zur Oxydation verbrauchen. Es bildet sich hierbei schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Manganoxydul und saures schwefelsaures Kalium.

Formel siehe bei Prüfung von Ferrum pulveratum Nr. 5 b.

Die volumetrische übermangansaure Kaliumlösung enthält in 1 Liter 1 gr des Salzes gelöst. In 56 bis 57 ccm der Lösung sind daher 0,056 bis 0,057 gr übermangansaures Kalium gelöst. Da 2 Moleküle übermangansaures Kalium (= 2 . 158,1) 10 Moleküle schwefelsaures Eisenoxydul, entsprechend 10 Atomen Eisen (= 10 . 56), zu oxydieren vermögen, so entsprechen obige 0,056 bis 0,057 gr übermangansaures Kalium:

$$\overset{2KMnO^4}{316,2} : \overset{10Fe}{560} = \overset{KMnO^4}{0,056} : x; \quad x = 0,09914 \text{ gr Eisen,}$$
$$316,2 : 560 = 0,057 : x; \quad x = 0,1009 \text{ gr Eisen.}$$

Wenn 0,5 gr des Präparats 0,09914 bis 0,1009 gr Eisen enthalten müssen, so müssen in 100 gr 19,83 bis 20,18 gr Eisen enthalten sein.

Will man den Gehalt an krystallisiertem schwefelsauren Eisenoxydul ($FeSO^4 . 7H^2O = 278$) berechnen, so hat man folgende Gleichung:

$$\overset{2KMnO^4}{316,2} : \overset{10FeSO^4 . 7H^2O}{2780} = 0,056 : x; \quad x = 0,4923 \text{ gr bis}$$
$$316,2 : 2780 = 0,057 : x; \quad x = 0,500 \text{ gr schwefelsaures}$$

Eisenoxydul in 0,5 gr des Präparats.

In 100 Teilen sollen demnach 98,46 bis 100 Teile krystallisiertes schwefelsaures Eisenoxydul enthalten sein.

4) Werden 2 gr des Salzes in wässeriger Lösung mit Salpetersäure erwärmt, so bildet sich schwefelsaures und salpetersaures Eisenoxyd unter Freiwerden von Stickoxydgas (a). Wird die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so

scheidet sich das Eisen als Eisenhydroxyd aus (b). Ist schwefelsaures Zink oder schwefelsaures Kupfer vorhanden, so werden diese nicht gefällt, indem sich ersteres als Zinkoxydammonium (c), letzteres als schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak mit blauer Farbe löst (d). Wird mit Schwefelammonium versetzt, so wird im ersteren Falle weifses Schwefelzink (e), im letzteren dunkles Schwefelkupfer (f) gefällt.

Die von Eisenhydroxyd abfiltrierte farblose Flüssigkeit darf beim Abdampfen und Glühen keinen Rückstand hinterlassen, mufs also frei von Salzen der Alkalimetalle sein.

a. $6FeSO^4$ (Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)) + $8HNO^3$ (Salpetersäure) =

$2Fe^2(SO^4)^3$ (Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)) + $Fe^2(NO^3)^6$ (Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat)) + $4H^2O$ (Wasser) + $2NO$ (Stickoxyd)

O^2 (Sauerstoff der Luft) — $2NO^2$ (Stickstoffdioxyd)

b. $2Fe^2(SO^4)^3$ (Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)) + $Fe^2(NO^3)^6$ (Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat)) + $18NH^3$ (Ammoniak) + $18H^2O$ (Wasser) =

$3Fe^2(OH)^6$ (Eisenhydroxyd) + $6(NH^4)^2SO^4$ (Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)) + $6(NH^4)NO^3$ (Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat))

c. $ZnSO^4$ (Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)) + $4HN^3$ (Ammoniak) + $2H^2O$ (Wasser) = $Zn(ONH^4)^2$ (Zinkoxydammonium) + $(NH^4)^2SO^4$ (Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat))

d. *Formel siehe bei Prüfung von Ferrum pulveratum Nr. 3 f.*

e. *Formel siehe bei Prüfung von Cuprum sulfuricum crudum a Seite 554.*

f. $CuSO^4.4NH^3.H^2O$ (Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (Cuprammoniumsulfat)) + $2(NH^4)SH$ (Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)) =

CuS (Schwefelkupfer (Kupfersulfid)) + $(NH^4)^2SO^4$ (Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)) + $4NH^3$ (Ammoniak) + H^2S (Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid))

Ferrum sulfuricum siccum.

Darstellung. 100 Teile schwefelsaures Eisenoxydul werden allmählich in einer Porzellanschale im Wasserbade erwärmt, bis sie 35 bis 36 Teile an Gewicht verloren haben.

Prüfung. 1) Es sei ein feines, weifses, in Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver. Ein Rückstand würde teilweise Oxydation anzeigen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des schwefelsauren Eisenoxyduls Nr. 2.

2) 0,3 gr des Präparats müssen zur Oxydation des Eisens 51,5 bis 52,5 ccm volumetrische übermangansaure Kaliumlösung verbrauchen (siehe bei Prüfung von Ferrum pulveratum Nr. 5).

2 Moleküle übermangansaures Kalium (= 2 . 158,1) vermögen 10 Moleküle schwefelsaures Eisenoxydul, entsprechend 10 Atomen Eisen (= 10 . 56), zu oxydieren. 0,0515 bis 0,0525 gr übermangansaures Kalium, welche in obigen 51,5 bis 52,5 ccm der volumetrischen Lösung enthalten sind, entsprechen daher:

$$\overset{2\,KMnO^4}{316{,}2} : \overset{10\,Fe}{560} = \overset{KMnO^4}{0{,}0515} : x; \quad x = 0{,}0912 \text{ gr bis}$$
$$316{,}2 : 560 = 0{,}0525 : x; \quad x = 0{,}09297 \text{ gr Eisen.}$$

Diese Menge Eisen mufs in 0,3 gr des Präparats enthalten sein; in 100 Teilen des Präparats sind daher enthalten:

$$0{,}3 : 0{,}0912 = 100 : x; \quad x = 30{,}04 \text{ bis}$$
$$0{,}3 : 0{,}09297 = 100 : x; \quad x = 30{,}9 \text{ Teile Eisen.}$$

Das krystallisierte schwefelsaure Eisenoxydul $FeSO^4 . 7H^2O$ besitzt das Molekulargewicht 278 und die prozentische Zusammensetzung beträgt:

$$278 : \overset{7H^2O}{126} = 100 : x; \quad x = 45{,}33 \text{ Prozent Wasser,}$$
$$278 : \overset{FeSO^4}{152} = 100 : x; \quad x = 54{,}67 \text{ Prozent wasserfreies Salz.}$$

100 gr des krystallisierten Salzes sollen beim Trocknen 35 bis 36 gr Wasser verlieren, so dafs der Rückstand noch

$$45{,}33 - 35 = 10{,}33 \text{ bis}$$
$$45{,}33 - 36 = 9{,}33 \text{ gr Wasser enthält.}$$

Die prozentische Zusammensetzung dieses getrockneten Salzes berechnet sich:

$$65 : \overset{H^2O}{10{,}33} = 100 : x; \quad x = 16{,}81 \text{ bis}$$
$$64 : 9{,}33 = 100 : x; \quad x = 14{,}57 \text{ Prozent Wasser.}$$

Für wasserfreies Salz bleibt

$$100 - 16{,}81 = 83{,}19 \text{ bis}$$
$$100 - 14{,}57 = 85{,}43 \text{ Prozent.}$$

Daraus berechnet sich die chemische Formel:

$$\text{Wasser}: \frac{16{,}81}{18} = 0{,}93 \text{ bis } \frac{14{,}57}{18} = 0{,}809,$$

$$\text{wasserfreies Salz}: \frac{83{,}19}{152} = 0{,}54 \text{ bis } \frac{85{,}43}{152} = 0{,}56.$$

$$\text{Die Quotienten verhalten sich } \frac{0{,}93}{0{,}54} = 1{,}7 \text{ bis } \frac{0{,}809}{0{,}56} = 1{,}4.$$

Das getrocknete Salz enthält also im Mittel 1,5 Moleküle Wasser und entspricht der Formel $2FeSO^4 . 3H^2O$; das Molekulargewicht beträgt 358.

Oesterr. Pharmac. Ferrum sulfuricum.

(Vitriolum Martis. Sulfas ferrosus.)

Darstellung. 150 gr englische Schwefelsäure verdünne in einem Glaskolben mit 600 gr Wasser und löse darin 100 gr Eisendraht, zuletzt unter Mitwirkung von gelinder Wärme. Die Lösung filtriere man, setze 15 gr verdünnte Schwefelsäure hinzu, dampfe bis zum spez. Gew. von 1,29 ab und lasse an einem kalten Orte krystallisieren. Die Krystalle werden zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und völlig getrocknet.

Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Eisenoxydul Nr. 1.

Prüfung. 1) Die Krystalle seien bläulichgrün, an trockner Luft verwitternd, in 2 Teilen kalten Wassers leicht löslich. Eine trübe Lösung würde teilweise Oxydation zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd anzeigen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des schwefelsauren Eisenoxyduls Nr. 2.

2) Die wässerige Lösung darf nicht durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, was bei einem Gehalt von schwefelsaurem Kupfer der Fall wäre.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs Nr. 9 α Seite 82.

Phosphorsaures Eisenoxydul (Ferrophosphat).

$$Fe^3(PO^4)^2 = \begin{matrix} O''=P^v\langle^{O''>Fe''}_{O''} \\ \quad{}^{O''}_{O''}>Fe'' \\ O''=P^v\langle^{O''}_{O''}>Fe'' \end{matrix} = \begin{matrix} PO\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.Fe \\ \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.Fe \\ PO\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.Fe \end{matrix}$$

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Vivianit mit 8 Molekülen Wasser, gemengt mit phosphorsaurem Eisenoxyd.

Darstellung. Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von einfach saurem phosphorsaurem Natrium versetzt, so scheidet sich phosphorsaures Eisenoxydul mit wechselnden Mengen Wasser aus.

$$3(FeSO^4.7H^2O) + 2(Na^2HPO^4.12H^2O) =$$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) (3.278) — Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat) (2.358)

$$Fe^3(PO^4)^2.xH^2O + 2Na^2SO^4 + H^2SO^4$$

Phosphorsaures Eisenoxydul (Ferrophosphat) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Schwefelsäure

Eigenschaften. Das phosphorsaure Eisenoxydul ist frisch gefällt weifs, nimmt aber alsbald Sauerstoff aus der Luft auf und wird bläulich, indem es teilweise in phosphorsaures Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd übergeht.

$$6Fe^3(PO^4)^2 + 4O^2 = 6Fe^2(PO^4)^2 + 2Fe^3O^4$$

Phosphorsaures Eisenoxydul (Ferrophosphat) — Sauerstoff — Phosphorsaures Eisenoxyd (Ferriphosphat) — Eisenoxyduloxyd

---

Oesterr. Pharmac. Ferrum phosphoricum.
(Phosphas ferrosus.)

Darstellung. 24 gr reines schwefelsaures Eisenoxydul löse man in 150 gr Wasser und tröpfle in die Lösung bis zur vollständigen Fällung eine Lösung von 32 gr phosphorsaures Natrium in der nötigen Menge Wasser. Es fällt weifses phosphorsaures Eisenoxydul heraus (a), das aber an der Luft schnell bläulich wird, indem es teilweise in phosphorsaures Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd übergeht (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von phosphorsaurem Eisenoxydul.*
b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des phosphorsauren Eisenoxyduls.*

Prüfung. Es sei ein feines, schmutzig bläuliches, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Chlorwasserstoffsäure leicht löse.

II. Eisenoxydsalze (Ferrisalze).

In den Eisenoxydsalzen sind 6 Atome Hydroxylwasserstoffe der

Säure durch 2 Atome Eisen vertreten, welche durch je 1 Verwandtschaftseinheit unter sich verbunden sind, so daſs jedes Eisenatom dreiwertig erscheint $\begin{matrix}Fe^{IV}\equiv\\ |\\ Fe^{IV}\equiv\end{matrix}$. Um dieses sechswertige Doppelatom zu bezeichnen, wird das Symbol Fe öfters durchstrichen: $\not{Fe}^{VI}$.

Erkennung. 1) Schwefelwasserstoff reduziert die Eisensalze zu Eisenoxydulsalzen unter Abscheidung von Schwefel.

$2Fe^2(SO^4)^3$	$+$	$2H^2S$	$=$	$4FeSO^4$	$+$	$2H^2SO^4$	$+$	S^2
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelsaures Eisenoydul (Ferrosulfat)		Schwefelsäure		Schwefel

2) Schwefelammonium reduziert die Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen unter Abscheidung von Schwefel (a) und fällt dann aus den Eisenoxydulsalzen wasserhaltiges Eisensulfür (b).

a.

$2Fe^2(SO^4)^3$	$+$	$4(NH^4)SH$	$=$
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)	

$4FeSO^4$	$+$	$2(NH^4)^2SO^4$	$+$	$2H^2S$	$+$	S^2
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefel

b.

$FeSO^4$	$+$	$2(NH^4)SH$	$=$
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)	

FeS	$+$	$(NH^4)^2SO^4$	$+$	H^2S
Eisensulfür (Ferrosulfid)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

3) Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammoniak fällen Eisenhydroxyd.

$Fe^2(SO^4)^3$	$+$	$6NaOH$	$=$	$Fe^2(OH)^6$	$+$	$3Na^2SO^4$
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Natriumhydroxyd		Eisenhydroxyd		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

4) Kohlensaures Natrium, saures kohlensaures Natrium und kohlensaures Ammonium fällen Eisenhydroxyd unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid.

$Fe^2(SO^4)^3$	$+$	$3Na^2CO^3$	$+$	$3H^2O$	$=$
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Wasser	

$Fe^2(OH)^6$	$+$	$3Na^2SO^4$	$+$	$3CO^2$
Eisenhydroxyd		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

5) Ferrocyankalium erzeugt einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanür (Berlinerblau), während Ferridcyankalium keinen Niederschlag, sondern nur eine dunkelbraune Färbung hervorruft.

$$2Fe^2(SO^4)^3 + 3K^4[Fe(CN)^6] = Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + 6K^2SO^4$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)	Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)	Ferriferrocyanür (Berlinerblau)	Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

6) Schwefelcyankalium erzeugt eine blutrote Färbung, indem Schwefelcyaneisen entsteht.

$$Fe^2(SO^4)^3 + 6K(CNS) = Fe^2[(CN)S]^6 + 3K^2SO^4$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)	Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat)	Schwefelcyaneisen (Ferrisulfocyanat)	Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

7) Gerbsäure erzeugt einen blauschwarzen, in Säuren löslichen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd (Formel unbestimmt).

Wichtigere Eisenoxydsalze.

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat).

$$Fe^2(SO^4)^3 = \begin{matrix} S''\!<\!\begin{smallmatrix}O''-O''\\O''-O''\end{smallmatrix}\!>\!Fe^{IV} \\ S''\!<\!\begin{smallmatrix}O''-O''\\O''-O''\end{smallmatrix}\quad | \\ S''\!<\!\begin{smallmatrix}O''-O''\\O''-O''\end{smallmatrix}\!>\!Fe^{IV} \end{matrix} = \begin{matrix} SO^2\left\}\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right. \\ SO^2\left\}\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right. Fe^{VI} \\ SO^2\left\}\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right. \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 400.

Darstellung. 1) Man löst Eisenhydroxyd in Schwefelsäure und verdampft die Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zur Trockne.

$$Fe^2(OH)^6 + 3H^2SO^4 = Fe^2(SO^4)^3 + 6H^2O$$

Eisenhydroxyd	Schwefelsäure	Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)	Wasser

2) Man versetzt eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden und setzt dann so lange konzentrierte Salpetersäure zu, bis keine roten Dämpfe von Stickstoffdioxyd mehr entweichen, worauf man die Lösung zur Trockne verdampft.

$$6(FeSO^4 . 7H^2O) + 3H^2SO^4 + 2HNO^3 =$$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) (6 . 278)	Schwefelsäure (3 . 98)	Salpetersäure (2 . 63)

$$3Fe^2(SO^4)^3 + 46H^2O + 2NO$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)	Wasser	Stickoxyd

$$O^2 — 2NO^2$$

Sauerstoff der Luft	Stickstoffdioxyd

Säure durch 2 Atome Eisen vertreten, welche durch je 1 Verwandtschaftseinheit unter sich verbunden sind, so dafs jedes Eisenatom dreiwertig erscheint $\begin{array}{l} Fe^{IV} \equiv \\ \quad | \\ Fe^{IV} \equiv \end{array}$. Um dieses sechswertige Doppelatom zu bezeichnen, wird das Symbol Fe öfters durchstrichen: $\not{F}e^{VI}$.

Erkennung. 1) Schwefelwasserstoff reduziert die Eisensalze zu Eisenoxydulsalzen unter Abscheidung von Schwefel.

$2Fe^2(SO^4)^3$	+	$2H^2S$	=	$4FeSO^4$	+	$2H^2SO^4$	+	S^2
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelsaures Eisenoydul (Ferrosulfat)		Schwefelsäure		Schwefel

2) Schwefelammonium reduziert die Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen unter Abscheidung von Schwefel (a) und fällt dann aus den Eisenoxydulsalzen wasserhaltiges Eisensulfür (b).

a.

$2Fe^2(SO^4)^3$	+	$4(NH^4)SH$	=
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)	

$4FeSO^4$	+	$2(NH^4)^2SO^4$	+	$2H^2S$	+	S^2
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefel

b.

$FeSO^4$	+	$2(NH^4)SH$	=
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)	

FeS	+	$(NH^4)^2SO^4$	+	H^2S
Eisensulfür (Ferrosulfid)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

3) Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammoniak fällen Eisenhydroxyd.

$Fe^2(SO^4)^3$	+	$6NaOH$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$3Na^2SO^4$
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Natriumhydroxyd		Eisenhydroxyd		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

4) Kohlensaures Natrium, saures kohlensaures Natrium und kohlensaures Ammonium fällen Eisenhydroxyd unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid.

$Fe^2(SO^4)^3$	+	$3Na^2CO^3$	+	$3H^2O$	=
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Wasser	

$Fe^2(OH)^6$	+	$3Na^2SO^4$	+	$3CO^2$
Eisenhydroxyd		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

5) Ferrocyankalium erzeugt einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanür (Berlinerblau), während Ferridcyankalium keinen Niederschlag, sondern nur eine dunkelbraune Färbung hervorruft.

$$2Fe^2(SO^4)^3 + 3K^4[Fe(CN)^6] = Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + 6K^2SO^4$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) — Ferriferrocyanür (Berlinerblau) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

6) Schwefelcyankalium erzeugt eine blutrote Färbung, indem Schwefelcyaneisen entsteht.

$$Fe^2(SO^4)^3 + 6K(CNS) = Fe^2[(CN)S]^6 + 3K^2SO^4$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat) — Schwefelcyaneisen (Ferrisulfocyanat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

7) Gerbsäure erzeugt einen blauschwarzen, in Säuren löslichen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd (Formel unbestimmt).

Wichtigere Eisenoxydsalze.

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat).

$$Fe^2(SO^4)^3 = \begin{array}{l} S''<^{O''-O''}_{O''-O''}>Fe^{IV} \\ S''<^{O''-O''}_{O''-O''} \quad | \\ S''<^{O''-O''}_{O''-O''}>Fe^{IV} \end{array} = \begin{array}{l} SO^2\}^{O}_{O} \\ SO^2\}^{O}_{O}Fe^{VI} \\ SO^2\}^{O}_{O} \end{array}$$

Molekulargewicht = 400.

Darstellung. 1) Man löst Eisenhydroxyd in Schwefelsäure und verdampft die Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zur Trockne.

$$Fe^2(OH)^6 + 3H^2SO^4 = Fe^2(SO^4)^3 + 6H^2O$$

Eisenhydroxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Wasser

2) Man versetzt eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden und setzt dann so lange konzentrierte Salpetersäure zu, bis keine roten Dämpfe von Stickstoffdioxyd mehr entweichen, worauf man die Lösung zur Trockne verdampft.

$$6(FeSO^4.7H^2O) + 3H^2SO^4 + 2HNO^3 =$$

Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) (6 . 278) — Schwefelsäure (3 . 98) — Salpetersäure (2 . 63)

$$3Fe^2(SO^4)^3 + 46H^2O + 2NO$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Wasser — Stickoxyd

$$O^2 — 2NO^2$$

Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

Eigenschaften. 1) Das schwefelsaure Eisenoxyd stellt eine weifse Salzmasse dar, die in Wasser löslich ist. Es bildet mehrere basische Salze. Kocht man eine verdünnte Lösung desselben, so scheidet sich ein dunkelgelbes basisches Salz aus (a). Auch durch teilweise Fällung mit Alkalien oder Ammoniak wird ein gelber Niederschlag von basischem Salz abgeschieden (b), der auch entsteht, wenn eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul an der Luft stehen bleibt (c).

a. $$3Fe^2(SO^4)^3 + 12H^2O = Fe^6(SO^4)(OH)^8O^4 + 8H^2SO^4$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Wasser — Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat) — Schwefelsäure

b. $$2Fe^2(SO^4)^3 + 10KOH + H^2O =$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Kaliumhydroxyd — Wasser

$$Fe^4(SO^4)(OH)^{10}.H^2O + 5K^2SO^4$$

Basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Basisches Ferrisulfat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des schwefelsauren Eisenoxyduls Nr. 2.*

2) Wird das schwefelsaure Eisenoxyd geglüht, so zerfällt es in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid.

$$Fe^2(SO^4)^3 = Fe^2O^3 + 3SO^3$$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) — Eisenoxyd — Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd)

3) Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle und des Ammoniums bildet es krystallisierbare Doppelsalze, sogenannte Eisenalaune. Sie entstehen beim Vermischen der Lösungen beider schwefelsaurer Salze und Abdampfen zur Krystallisation.

$$K^2SO^4.Fe^2(SO^4)^3.24H^2O = K^2Fe^2(SO^4)^4.24H^2O$$

Kaliumeisenalaun

$$(NH^4)^2SO^4.Fe^2(SO^4)^3.24H^2O = (NH^4)^2Fe^2(SO^4)^4.24H^2O$$

Ammoniumeisenalaun

Deutsche Pharmac. Liquor Ferri sulfurici oxydati.

Darstellung. 80 Teile schwefelsaures Eisenoxydul, 40 Teile Wasser, 15 Teile Schwefelsäure und 18 Teile Salpetersäure erhitze man in einem Glaskolben im Wasserbade, bis die Flüssigkeit braun und klar geworden und 1 Tropfen derselben, mit Wasser verdünnt, durch Ferridcyankalium nicht mehr blau gefärbt wird. Die Salpetersäure oxydiert das schwefelsaure Eisenoxydul zu schwefelsaurem Eisenoxyd unter Freiwerden von Stickoxydgas (a). So lange noch Eisenoxydulsalz vorhanden, wird Ferridcyankalium einen blauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbullsblau) erzeugen (b). Ist letzteres nicht mehr der Fall, so dampfe man die Lösung auf 100 Teile ein, um die überschüssige Salpetersäure zu verjagen, löse den Rückstand in wenig Wasser wieder auf und verdampfe nochmals, und wiederhole diese Operation, bis in der heifsen Flüssigkeit kein Geruch nach Salpetersäure mehr wahrgenommen werden kann. Die Flüssigkeit werde dann auf ein Gewicht von 160 Teilen gebracht.

a. *Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Eisenoxyd Nr. 2.*
b. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydulsalze Nr. 5.*

Prüfung. 1) Klare, etwas dickliche, bräunlichgelbe Flüssigkeit von 1,428 bis 1,430 spez. Gew., welche 10 Teile Eisen in 100 Teilen enthält und nach ihrer Verdünnung mit 10 Teilen Wasser durch salpetersaures Baryum reichlich weifs gefällt wird, indem sich schwefelsaures Baryum ausscheidet (a). Ferrocyankalium erzeugt einen tiefblauen Niederschlag von Ferriferrocyanür (Berlinerblau) (b).

a. $Fe^2(SO^4)^3$	+	$3Ba(NO^3)^2$	=	$3BaSO^4$	+	$Fe^2(NO^3)^6$
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat)

b. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydsalze Nr. 5.*

2) 3 Tropfen des Präparats mit 10 ccm der volumetrischen unterschwefligsauren Natriumlösung sehr langsam zum Sieden erhitzt müssen einige Flöckchen Eisenoxyd absetzen. Das unterschwefligsaure Natrium setzt sich mit dem schwefelsauren Eisenoxyd um in unterschwefligsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Natrium (a). Ersteres zerfällt aber sogleich in unterschwefligsaures Eisenoxydul und tetrathionsaures Eisenoxydul (b). Enthält das Präparat vorschriftsmäfsig eine geringe Menge von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, so scheidet sich Eisenhydroxyd in braunen Flocken ab. Ist das Präparat neutral, so findet diese Ausscheidung nicht statt. Enthält es freie Schwefelsäure, so zersetzt diese das unterschwefligsaure Natrium, indem Schwefel abgeschieden wird und Schwefligsäureanhydrid entweicht (c).

a. $Fe^2(SO^4)^3$	+	$3Na^2S^2O^3$	=	$Fe^2(S^2O^3)^3$	+	$3Na^2SO^4$
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)		Unterschwefligsaures Eisenoxyd (Ferrithiosulfat)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b. $Fe^2(S^2O^3)^3$	=	FeS^2O^3	+	FeS^4O^6
Unterschwefligsaures Eisenoxyd (Ferrithiosulfat)		Unterschwefligsaures Eisenoxydul (Ferrothiosulfat)		Tetrathionsaures Eisenoxydul (Ferrotetrathionat)

c. $2Na^2S^2O^3$	+	$2H^2SO^4$	=	$2Na^2SO^4$	+	S^2	+	$2SO^2$	+	$2H^2O$
Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Schwefel		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Wasser

3) Die mit 10 Teilen Wasser verdünnte Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds darf weder mit Ferridcyankalium eine blaue Färbung, noch mit salpetersaurem Silber eine weifse Trübung geben. Im ersteren Falle wäre schwefelsaures Eisenoxydul zugegen und würde sich Ferroferricyanid (Turnbullsblau) bilden (a), im letzteren würde Eisenchlorid eine weifse Fällung von Chlorsilber veranlassen (b).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydulsalze Nr. 5.*

b. Fe^2Cl^6	+	$6AgNO^3$	=	$6AgCl$	+	$Fe^2(NO^3)^6$
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat)

4) Werden 5 gr des Präparats mit 20 Teilen Wasser verdünnt und mit überschüssigem Ammoniak unter kräftigem Umschütteln gemischt, so scheidet sich Eisenhydroxyd aus (a). Das Filtrat mufs farblos sein; wäre schwefelsaures Kupfer zugegen, so würde sich dieses als schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak mit blauer Farbe lösen (b). Wird ein Teil des Filtrats verdampft und der Rückstand geglüht, so mufs er sich vollkommen verflüchtigen. Salze der Alkali- und Erdmetalle würden zurückbleiben. Bei Gegenwart von schwefelsaurem Zink wäre im Filtrate Zinkoxyd-Ammonium (c) und beim Glühen würde Zinkoxyd zurückbleiben (d).

2 Volumen des Filtrats mit 1 Volumen Schwefelsäure gemischt und mit 2 Volumen einer schwefelsauren Eisenoxydullösung (1 = 3) überschichtet dürfen

keine braune Zone geben. Wäre Salpetersäure zugegen, so würde diese einen Teil des schwefelsauren Eisenoxyduls zu schwefelsaurem Eisenoxyd oxydieren und selbst zu Stickoxyd werden (e). Letzteres wird von einem andern Teil schwefelsaurem Eisenoxydul mit brauner Farbe absorbiert.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Eisenhydroxyd.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Cuprum sulfuricum Nr. 2 a Seite 554.*

c. *Formel siehe bei Prüfung von Ferrum sulfuricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 c.*

d. $Zn(ONH^4)^2 = ZnO + 2NH^3 + H^2O$

Zinkoxydammonium — Zinkoxyd — Ammoniak — Wasser

e. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 6 Seite 59.*

Phosphorsaures Eisenoxyd (Ferriphosphat).

$$Fe^2(PO^4)^2 . 4H^2O = \begin{matrix} O'' = P^{v} \begin{cases} O'' \\ O'' \\ O'' \end{cases} Fe^{IV} \\ | \\ O'' = P^{v} \begin{cases} O'' \\ O'' \\ O'' \end{cases} Fe^{IV} \end{matrix} + 4H^2O =$$

$$\begin{matrix} PO \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \\ PO \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \end{matrix} Fe^{VI} + 4H^2O$$

Molekulargewicht = 374.

Darstellung. Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes oder Eisenchlorid mit einer Lösung von einfach saurem phosphorsaurem Natrium, so scheidet sich phosphorsaures Eisenoxyd aus.

$$Fe^2Cl^6 + 2(Na^2HPO^4 . 12H^2O) =$$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)

$$Fe^2(PO^4)^2 . 4H^2O + 4NaCl + 2HCl + 20H^2O$$

Phosphorsaures Eisenoxyd (Ferriphosphat) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Wasser

Eigenschaften. Das phosphorsaure Eisenoxyd stellt ein gelblichweifses Pulver dar, das in verdünnter Essigsäure unlöslich, leicht löslich aber in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ist.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd (Ferripyrophosphat).

$$Fe^4(P^2O^7)^3 + 9H^2O = 3\left[O \begin{cases} PO \begin{cases} O \\ O \end{cases} \\ PO \begin{cases} O \\ O \end{cases} \end{cases} \right] Fe^2 + 4H^2O$$

Molekulargewicht = 908.

Darstellung. Vermischt man eine Auflösung von Eisenchlorid

mit einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium, so scheidet sich pyrophosphorsaures Eisenoxyd aus.

$$\underset{\text{Eisenchlorid (Ferrichlorid)}}{2Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat)}}{3(Na^4P^2O^7 . 10H^2O)} =$$

$$\underset{\text{Pyrophosphorsaures Eisenoxyd (Ferripyrophosphat)}}{Fe^4(P^2O^7)^3 . 9H^2O} + \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{12NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{21H^2O}$$

Eigenschaften. Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd ist ein blafsgelbes Pulver, das in Mineralsäuren, Ammoniak, in Lösungen von pyrophosphorsaurem Natrium und Eisenchlorid löslich ist. Wird eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, so lange sich der Niederschlag von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd leicht wieder auflöst, so entsteht das Doppelsalz: pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natrium, das auf Zusatz von Weingeist sich ausscheidet.

$$\underset{\text{Eisenchlorid (Ferrichlorid)}}{2Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat)}}{6(Na^4P^2O^7 . 10H^2O)} =$$

$$\underset{\text{Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natrium (Natriumferripyrophosphat)}}{Fe^4(P^2O^7)^3 . 3Na^4P^2O^7} + \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{12NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{60H^2O}$$

Oesterr. Pharm. Ferrum et Natrium pyrophosphoricum.

(Natrium pyrophosphoricum ferratum. Pyrophosphas Ferri et Sodae.)

Prüfung. 1) Es stellt ein weifses krystallinisches Pulver dar, das milde salzig, nicht zusammenziehend schmeckt; es löst sich in kaltem Wasser langsam und schwer, leichter in warmem Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird das unveränderte Salz durch höchst rektifizierten Weingeist als sehr weifse, käsige Flocken gefällt. Bei fortgesetztem Kochen trübt sich die wässerige Lösung infolge der Bildung von orthophosphorsaurem Eisenoxyd. Auch Säuren bewirken diese Umwandlung.

$$\underset{\text{Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natrium (Natriumferripyrophosphat)}}{Fe^4(P^2O^7)^3 . 3Na^4P^2O^7} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} =$$

$$\underset{\text{Orthophosphorsaures Eisenoxyd (Ferriorthophosphat)}}{2Fe^2(PO^4)^2} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{2H^3PO^4} + \underset{\text{Pyrophosphorsaures Natrium (Natriumpyrophosphat)}}{3Na^4P^2O^7}$$

2) Die wässerige Lösung soll mit salpetersaurem Silber einen weifsen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber erzeugen (a). Löst sich derselbe in Salpetersäure nicht, so besteht er aus Chlorsilber, entstanden durch die Gegenwart von Chlornatrium, von dem nur Spuren vorhanden sein dürfen. (b).

a. $$\underset{\text{Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natrium (Natriumferripyrophosphat)}}{Fe^4(P^2O^7)^3 . 3Na^4P^2O^7} + \underset{\text{Salpetersaures Silber (Silbernitrat)}}{24AgNO^3} =$$

$$6Ag^4P^2O^7 + 2Fe^2(NO^3)^6 + 12NaNO^3$$

Pyrophosphorsaures Silber (Silberpyrophosphat) — Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat) — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.*

3) Die wässerige Lösung darf durch kohlensaures Natrium nicht getrübt werden. Wäre ein anderes Eisenoxydsalz oder Eisenchlorid zugegen, so entstünde ein Niederschlag von Eisenhydroxyd.

$$Fe^2Cl^6 + 3Na^2CO^3 + 3H^2O = Fe^2(OH)^6 + 6NaCl + 3CO^2$$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Wasser — Eisenhydroxyd — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

4) Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung soll durch Chlorbaryum nur wenig getrübt werden; es dürfen daher nur Spuren von schwefelsaurem Natrium vorhanden sein.

Formel siehe bei Prüfung von unterschwefligsaurem Natrium Nr 3 b Seite 324.

Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat).

$$Fe^2(NO^3)^6 . 18H^2O = Fe(NO^2 . O)^6 + 18H^2O.$$

Molekulargewicht = 808.

Darstellung. 1) Wird Eisen mit warmer konzentrierter Salpetersäure behandelt, so bildet sich salpetersaures Eisenoxyd, das sich nach dem Konzentrieren der Lösung auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure ausscheidet.

$$2Fe + 8HNO^3 = Fe^2(NO^3)^6 + 4H^2O + 2NO$$

Eisen — Salpetersäure — Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat) — Wasser — Stickoxyd

Stickoxyd + O^2 — $2NO^2$

Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

2) Wird Eisenhydroxyd in Salpetersäure gelöst, so entsteht salpetersaures Eisenoxyd und Wasser.

$$Fe^2(OH)^6 + 6HNO^3 = Fe^2(NO^3)^6 + 6H^2O$$

Eisenhydroxyd — Salpetersäure — Salpetersaures Eisenoxyd (Ferrinitrat) — Wasser

Eigenschaften. Das salpetersaure Eisenoxyd bildet farblose, hexagonale Krystalle, die sehr hygroskopisch sind. Beim Sieden der braunen Lösung scheidet sich basisches Salz aus.

Haloidverbindungen des Eisens.

Eisen und Chlor.

Eisenchlorür $FeCl^2$
Eisenchlorid Fe^2Cl^6.

Eisenchlorür (Ferrochlorid).

$FeCl^2$.

Molekulargewicht = 127.

Darstellung. 1) Wasserfrei erhält man Eisenchlorür, indem man Chlorwasserstoffgas über glühende Eisenfeile leitet (a), oder durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf erhitztes wasserfreies Eisenchlorid (b).

a. Fe	+	$2HCl$	=	$FeCl^2$	+	H^2
Eisen (56)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (2 . 36,5)		Eisenchlorür (Ferrochlorid) (127)		Wasserstoff

b. Fe^2Cl^6	+	H^2	=	$2FeCl^2$	+	$2HCl$
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Wasserstoff		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2) Krystallisiertes Eisenchlorür mit 4 Molekülen Wasser wird erhalten, indem man überschüssiges Eisen mit Salzsäure erwärmt, die Lösung filtriert, mit Salzsäure versetzt und zur Krystallisation verdampft (a). Das überschüssige Eisen reduziert das durch den Sauerstoff der Luft sich bildende Eisenchlorid (b) zu Eisenchlorür (c). Auch mufs die filtrierte Lösung mit etwas Salzsäure versetzt werden, damit das Eisenhydroxyd, welches sich durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Eisenchlorür bilden könnte (d), sich nicht ausscheidet, sondern als Eisenchlorid in Lösung geht (e). Letzteres wird, wenn noch metallisches Eisen vorhanden, wieder zu Eisenchlorür reduziert (c).

a. *Formel siehe oben Nr. 1 a.*

b. $4FeCl^2$	+	$4HCl$	+	O^2	=	$2Fe^2Cl^6$	+	$2H^2O$
Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Sauerstoff		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Wasser

c. Fe^2Cl^6	+	Fe	=	$3FeCl^2$
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Eisen		Eisenchlorür (Ferrochlorid)

d. $12FeCl^2$	+	$6H^2O$	+	$3O^2$	=	$2Fe^2(OH)^6$	+	$4Fe^2Cl^6$
Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Wasser		Sauerstoff		Eisenhydroxyd		Eisenchlorid (Ferrichlorid)

e. $Fe^2(OH)^6$	+	$6HCl$	=	Fe^2Cl^6	+	$6H^2O$
Eisenhydroxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Wasser

Eigenschaften. 1) Das wasserfreie Eisenchlorür stellt weifse, talkartige Schuppen dar, die beim Erhitzen schmelzen und an der Luft zerfliefsen. Das krystallisierte Eisenchlorid stellt grüne, hygroskopische Krystalle dar, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Die Lösung scheidet an der Luft gelbbraune Flocken von Eisenoxychlorid aus.

$$4\,FeCl^2 + O^2 = 2\,Fe^2Cl^4O$$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Sauerstoff — Eisenoxychlorid

2) Beim Erhitzen an der Luft entsteht Eisenchlorid, das sich verflüchtigt, und Eisenoxyd bleibt zurück.

$$12\,FeCl^2 + 3\,O^2 = 4\,Fe^2Cl^6 + 2\,Fe^2O^3$$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Sauerstoff — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Eisenoxyd

3) Das Eisenchlorür absorbiert wie das schwefelsaure Eisenoxydul Stickoxydgas und färbt sich dunkelbraun.

4) Gegen Reagentien verhält es sich wie die Eisenoxydulsalze (siehe Erkennung der Eisenoxydulsalze).

Deutsche Pharmac. Tinctura Ferri chlorati aetherea.

Darstellung. Eine Mischung aus 1 Teil Eisenchloridlösung, 2 Teilen Aether und 7 Teilen Weingeist setze man in weifsen, nicht ganz gefüllten, gut verkorkten Flaschen den Sonnenstrahlen aus, bis sie völlig entfärbt ist. Das Eisenchlorid wird durch das Licht in Eisenchlorür und freies Chlor zerlegt (a). Letzteres verwandelt einen Teil Weingeist in Aldehyd (b) und die dabei frei werdende Salzsäure setzt sich mit Weingeist um in Chloräthyl und Wasser (c). Alsdann bringe man die Flaschen an einen schattigen Ort und öffne bisweilen, bis der Inhalt wieder eine gelbe Farbe angenommen. Durch noch vorhandenes Chlor wird ein Teil Eisenchlorür in Eisenchlorid und durch den Sauerstoff der Luft in Eisenoxychlorid verwandelt (d). Auch wird ein Teil Aldehyd durch den Sauerstoff zu Essigsäure oxydiert (e).

a. $$Fe^2Cl^6 = 2\,FeCl^2 + Cl^2$$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Chlor

b. $$C^2H^5.OH + Cl^2 = CH^3.COH + 2\,HCl$$

Aethylalkohol — Chlor — Aldehyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

c. $$C^2H^5.OH + HCl = C^2H^5Cl + H^2O$$

Aethylalkohol — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chloräthyl (Aethylchlorid) — Wasser

d. $$8\,FeCl^2 + 2\,Cl^2 + O^2 = 2\,Fe^2Cl^6 + 2\,Fe^2Cl^4O$$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Chlor — Sauerstoff — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Eisenoxychlorid

e. $$2\,CH^3.COH + O^2 = 2\,CH^3.COOH$$

Aldehyd — Sauerstoff — Essigsäure

Prüfung. 1) Klare, gelbe Flüssigkeit von ätherischem Geruche und brennendem, zugleich eisenartigem Geschmacke, welche mit Wasser verdünnt sowohl durch Ferrocyankalium wie durch Ferridcyankalium blau gefärbt wird, indem Eisenchlorür und Eisenchlorid zugegen. Ersteres veranlafst einen blauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbullsblau) (a), letzteres einen solchen von Ferriferrocyanür (Berlinerblau) (b). Ammoniak scheidet schwarzes Eisenhydroxyduloxyd aus (c) und salpetersaures Silber erzeugt einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber (d).

a. $$3\,FeCl^2 + K^6[Fe^2(CN)^{12}] = Fe^3[Fe^2(CN)^{12}] + 6\,KCl$$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid) — Ferroferricyanid (Turnbullsblau) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

b. $2 Fe^2 Cl^6$ + $3 K^4[Fe(CN)^6]$ = $Fe^4[Fe(CN)^6]^3$ + $12 KCl$
Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) — Ferriferrocyanür (Berlinerblau) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Eisenoxyduloxyds Nr. 1 b.*
d. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri sulfurici oxydati Nr. 3 b.*

2) Spez. Gewicht 0,850 bis 0,854; 100 Teile enthalten 1 Teil Eisen.

3) Aus einer Mischung von 10 ccm Tinktur mit 10 ccm essigsaurer Kaliumlösung müssen sich in der Ruhe 3 ccm ätherische Flüssigkeit abscheiden.

Oesterr. Pharmac. Spiritus Ferri sesquichlorati aethereus.
(Tinctura nervino-tonica Bestuchefii. Spiritus Aetheris ferrati. Liquor anodynus martiatus.)

Darstellung. 15 gr krystallisiertes Eisenchlorid und 180 gr Aetherweingeist werden in einer gut verschlossenen Glasflasche durch Schütteln gemischt. Nachdem die Mischung einige Tage stehen gelassen, werde die Flüssigkeit vom Bodensatze (Eisenoxychlorid) getrennt und in klarem Zustande in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche aufbewahrt. Es sei farblos oder gelblich, von eisenhaftem, zusammenziehendem Geschmack.

Formel siehe bei Darstellung von Tinctura Ferri chlorati aetherea a, b, c und d.

Eisenchlorid (Ferrichlorid).

$$Fe^2 Cl^6 = \begin{array}{l} Fe^{IV} \begin{cases} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{cases} \\ | \\ Fe^{IV} \begin{cases} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{cases} \end{array} = \text{~~Fe~~} Cl^6$$

Molekulargewicht = 325.

Darstellung. 1) Wasserfrei erhält man das Eisenchlorid beim Erhitzen von Eisen in überschüssigem Chlor (a) oder beim Darüberleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas über erhitztes Eisenoxyd (b).

a. $2 Fe$ + $3 Cl^2$ = $Fe^2 Cl^6$
Eisen — Chlor — Eisenchlorid (Ferrichlorid)

b. $Fe^2 O^3$ + $6 HCl$ = $Fe^2 Cl^6$ + $3 H^2 O$
Eisenoxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Wasser

2) In Krystallen mit 12 Molekülen Krystallwasser wird Eisenchlorid erhalten, indem man Eisen in Salzsäure löst (a), die Lösung von Eisenchlorür mit Salzsäure versetzt, erwärmt und so lange mit Salpetersäure portionenweise versetzt, bis 1 Tropfen der Lösung mit Wasser verdünnt durch Ferridcyankalium keinen blauen Niederschlag mehr erzeugt. Die Salpetersäure führt das Eisenchlorür mit Hilfe von Salzsäure in Eisenchlorid über und entweicht als Stickstoffdioxyd (b). So lange noch Eisenchlorür zugegen, erzeugt Ferridcyankalium

einen blauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbullsblau). Ist alles Eisenchlorür in Eisenchlorid umgewandelt, so entsteht dadurch nur mehr eine dunkelbraune Färbung. Man konzentriert sodann die Lösung im Wasserbade und läfst an einem kühlen Orte krystallisieren.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Eisenchlorür Nr. 1 a.*

b. $6 FeCl^2$ (Eisenchlorür (Ferrochlorid) (6 . 127)) + $6 HCl$ (Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) (6 . 36,5)) + $2 HNO^3$ (Salpetersäure (2 . 63)) =

$3 Fe^2Cl^6$ (Eisenchlorid (Ferrichlorid) (3 . 325)) + $4 H^2O$ (Wasser) + $2 NO$ (Stickoxyd)

O^2 (Sauerstoff der Luft) — $2 NO^2$ (Stickstoffdioxyd)

c. *Formel siehe bei Prüfung von Tinctura Ferri chlorati aetherea Nr. 1 a.*

Eigenschaften. 1) Das wasserfreie Eisenchlorid stellt schwarze, metallglänzende, hygroskopische Blättchen dar, die sich sublimieren lassen und in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Das krystallisierte Eisenchlorid bildet gelbe, warzig krystallinische, undurchsichtige Massen, die an der Luft zerfliefsen. Wird wasserfreies Eisenchlorid im Wasserdampf geglüht, so entweicht Chlorwasserstoff und Eisenoxyd bleibt zurück.

Fe^2Cl^6 (Eisenchlorid (Ferrichlorid)) + $3 H^2O$ (Wasser) = Fe^2O^3 (Eisenoxyd) + $6 HCl$ (Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid))

2) Wird die wässerige Lösung von Eisenchlorid längere Zeit erhitzt, so scheidet sich je nach der Konzentration der Lösung entweder Eisenoxychlorid aus (a), oder es entsteht Eisenhydroxyd und Chlorwasserstoff, und ersteres bleibt in der Eisenchloridlösung gelöst (b).

a. Fe^2Cl^6 (Eisenchlorid (Ferrichlorid)) + H^2O (Wasser) = Fe^2Cl^4O (Eisenoxychlorid) + $2 HCl$ (Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid))

b. Fe^2Cl^6 (Eisenchlorid (Ferrichlorid)) + $6 H^2O$ (Wasser) = $Fe^2(OH)^6$ (Eisenhydroxyd) + $6 HCl$ (Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid))

3) Wird die wässerige Lösung von Eisenchlorid über 100° eingedampft, so entweicht Chlorwasserstoff und Eisenoxychlorid scheidet sich aus (a). Wird der Rückstand erhitzt, so sublimiert Eisenchlorid und Eisenoxyd bleibt zurück (b).

a. *Formel siehe oben Nr. 2 a.*

b. $3 Fe^2Cl^4O$ (Eisenoxychlorid) = $2 Fe^2Cl^6$ (Eisenchlorid (Ferrichlorid)) + Fe^2O^3 (Eisenoxyd)

4) Wird frischgefälltes Eisenhydroxyd mit Eisenchloridlösung digeriert, so löst sich ersteres unter Bildung von Eisenoxychlorid auf, welches je nach der Menge des angewendeten Eisenhydroxyds eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. 1 Molekül Eisenchlorid vermag bis zu 20 Moleküle Eisenhydroxyd aufzulösen.

5) Setzt man zur Eisenchloridlösung tropfenweise Ammoniak, Kalium- oder Natriumhydroxyd hinzu, so löst sich das sich bildende Eisenhydroxyd in der noch unzersetzten Eisenchloridlösung zu Eisenoxychlorid auf, das je nach der Menge des verwendeten Alkalis eine verschiedene Zusammensetzung besitzt.

$$\underset{\text{Eisenchlorid (Ferrichlorid)}}{Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Ammoniak}}{5NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O} = \underset{\text{Eisenoxychlorid}}{Fe^2(OH)^5Cl} + \underset{\text{Chlorammonium (Ammoniumchlorid)}}{5NH^4Cl}$$

6) Direktes Sonnenlicht, sowie die Gegenwart gewisser anorganischer und organischer Körper bewirken eine Zersetzung der Eisenchloridlösung zu Eisenchlorür und freiem Chlor (a), das sich mit Wasser umsetzt in Chlorwasserstoff und Sauerstoff (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Eisenchlorid (Ferrichlorid)}}{Fe^2Cl^6} = \underset{\text{Eisenchlorür (Ferrochlorid)}}{2FeCl^2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl^2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{4HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

Deutsche Pharmac. Liquor Ferri sesquichlorati.

Darstellung. Eisennägel oder Draht werden mit dem 4fachen Gewichte Salzsäure in einem geräumigen Kolben unter Vermeidung eines Verlustes so lange gelinde erwärmt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet (a). Die Lösung von Eisenchlorür wird noch warm auf ein gewogenes Filter gebracht, der Filterrückstand mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen.

Auf 100 Teile des aufgelösten Eisens werden der Lösung zugefügt 260 Teile Salzsäure und 112 Teile Salpetersäure und die Mischung in einem Glaskolben im Wasserbade erhitzt, bis sie eine rötlichbraune Farbe angenommen (b) und 1 Tropfen, mit Wasser verdünnt, durch eine Lösung von Ferridcyankalium nicht mehr blau gefärbt wird (c) (siehe bei Darstellung von krystallisiertem Eisenchlorid Nr. 2). Die Flüssigkeit wird dann in einer tarierten Porzellanschale im Wasserbade abgedampft, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 Teile darin enthaltenen Eisens 483 Teile beträgt, worauf man die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit so viel Wasser verdünnt, dafs sie zehnmal so viel wiegt, als das darin aufgelöste Eisen.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Eisenchlorür Nr. 1 a.*
b. *Formel siehe bei Darstellung von krystallisiertem Eisenchlorid Nr. 2 b.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Tinct. Ferri chlorati aetherea Nr. 1 a.*

Prüfung. 1) Klare, tief gelbbraune Flüssigkeit von 1,280 bis 1,282 spez. Gew., welche 10 Prozent Eisen enthält und nach Verdünnung mit Wasser durch salpetersaures Silber weifs und durch Ferrocyankalium tief blau gefärbt wird.

Im ersteren Falle entsteht Chlorsilber (a), im letzteren Ferriferrocyanür (Berlinerblau (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri sulfurici oxydati Nr. 3 b.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Tinctura Ferri chlorati aetherea Nr. 1 b.*

2) Bei Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes oder eines feuchten Jodzink-Stärkepapiers dürfen weder Nebel entstehen, noch darf das letztere blau gefärbt werden. Ist freie Salzsäure zugegen, so wird diese mit Ammoniak weifse Nebel von Chlorammonium erzeugen (a). Bei Gegenwart von freiem Chlor wird aus dem Jodzink Jod in Freiheit gesetzt, und dieses bildet mit dem Stärkemehl blaue Jodstärke (b).

a. $$NH^3 + HCl = NH^4Cl$$

NH³	HCl	NH⁴Cl
Ammoniak	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Chorammonium (Ammoniumchlorid)

b. $$ZnJ^2 + Cl^2 = ZnCl^2 + J^2$$

ZnJ²	Cl²	ZnCl²	J²
Jodzink (Zinkjodid)	Chlor	Chlorzink (Zinkchlorid)	Jod

3) 3 Tropfen mit 10 ccm der $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsauren Natriumlösung langsam zum Sieden erhitzt, müssen beim Erkalten einige Flöckchen Eisenoxyd abscheiden. Kommen Lösungen von Eisenchlorid und unterschwefligsaurem Natrium zusammen, so wird die Flüssigkeit dunkelrot, indem sich unterschwefligsaures Eisenoxyd bildet (a), das aber sogleich in unterschwefligsaures Eisenoxydul und tetrathionsaures Eisenoxydul zerfällt, wobei die Lösung hellgelb wird (b). Enthält das Präparat vorschriftsmäfsig eine geringe Menge Eisenoxychlorid aufgelöst, so scheiden sich beim Erwärmen Flocken von Eisenhydroxyd aus, indem sich nur die dem Eisenchlorid entsprechende Menge Eisen mit der unterschwefligen Säure verbindet (c). In einer neutralen Lösung von Eisenchlorid findet dabei keine Ausscheidung statt. Enthält die Lösung freie Salzsäure, so zersetzt diese das unterschwefligsaure Natrium, es entwickelt sich Schwefligsäureanhydrid und Schwefel scheidet sich ab (d).

a. $$Fe^2Cl^6 + 3Na^2S^2O^3 = Fe^2(S^2O^3)^3 + 6NaCl$$

Fe²Cl⁶	3Na²S²O³	Fe²(S²O³)³	6NaCl
Eisenchlorid (Ferrichlorid)	Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Unterschwefligsaures Eisenoxyd (Ferrithiosulfat)	Chlornatrium (Natriumchlorid)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri sulfurici oxydati Nr. 2 b.*

c. $$2Fe^2Cl^3(OH)^3 + 3Na^2S^2O^3 = Fe^2(S^2O^3)^3 + 6NaCl + Fe^2(OH)^6$$

2Fe²Cl³(OH)³	3Na²S²O³	Fe²(S²O³)³	6NaCl	Fe²(OH)⁶
Eisenoxychlorid	Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Unterschwefligsaures Eisenoxyd (Ferrithiosulfat)	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Eisenhydroxyd

d. $$2Na^2S^2O^3 + 4HCl = 4NaCl + 2SO^2 + S^2 + 2H^2O$$

2Na²S²O³	4HCl	4NaCl	2SO²	S²	2H²O
Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)	Schwefel	Wasser

4) In dem mit 10 Teilen Wasser verdünnten und mit Salzsäure angesäuerten Präparat darf Ferridcyankalium keine blaue Färbung hervorrufen. Dieses würde Eisenchlorür anzeigen, welches mit Ferridcyankalium einen blauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbullsblau) erzeugt.

Formel siehe bei Prüfung von Tinctura Ferri chlorati aetherea Nr. 1 a.

5) 5 gr desselben mit 20 Teilen Wasser verdünnt und mit überschüssigem Ammoniak unter kräftigem Schütteln gemischt, wobei sich Eisenhydroxyd ab-

scheidet (a), müssen ein farbloses Filtrat geben. Ist das Filtrat blau, so ist Kupferchlorid-Ammoniak gelöst (b). Wird das Filtrat zur Trockne verdampft und gelinde geglüht, so darf kein Rückstand hinterbleiben, was der Fall wäre, wenn Salze der Alkalimetalle oder Erden oder Zink vorhanden. Das Zinkchlorid wird nämlich durch Ammoniak in lösliches Zinkoxyd-Ammonium umgewandelt (c), und dieses hinterläfst beim Glühen Zinkoxyd (d).

Werden 2 Volumen des Filtrats mit 1 Volumen Schwefelsäure gemischt und mit 2 Volumen schwefelsaurer Eisenoxydullösung (1 = 3) überschichtet, so darf keine braune Zone entstehen. Ist salpetersaures Ammonium zugegen, so macht die Schwefelsäure die Salpetersäure frei (e), diese oxydiert einen Teil schwefelsaures Eisenoxydul zu schwefelsaurem Eisenoxyd unter Bildung von Stickoxyd (f) und dieses löst sich in der schwefelsauren Eisenoxydullösung mit brauner Farbe.

Ein anderer Teil des Filtrats darf nach Uebersättigen mit Essigsäure weder durch salpetersaures Baryum getrübt, noch durch Ferrocyankalium verändert werden. Wären schwefelsaure Salze zugegen, so würde salpetersaures Baryum einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum erzeugen (g). Bei Gegenwart von Kupfer oder Zink entstünde durch Ferrocyankalium entweder ein braunroter Niederschlag von Ferrocyankupfer (h), oder ein weifser von Ferrocyanzink (i).

a. Fe^2Cl^6	+	$6NH^3$	+	$6H^2O$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$6NH^4Cl$
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Ammoniak		Wasser		Eisenhydroxyd		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

b. $CuCl^2$	+	$4NH^3$	=	$CuCl^2.4NH^3$
Kupferchlorid (Cuprichlorid)		Ammoniak		Kupferchlorid-Ammoniak

c. $ZnCl^2$	+	$4NH^3$	+	$2H^2O$	=	$Zn(ONH^4)^2$	+	$2NH^4Cl$
Zinkchlorid		Ammoniak		Wasser		Zinkoxydammonium		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

d. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri sulfurici oxydati Nr. 4 d.*

e. $2(NH^4)NO^3$	+	H^2SO^4	=	$(NH^4)^2SO^4$	+	$2HNO^3$
Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Salpetersäure

f. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 6 Seite 59.*
g. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri sulfurici oxydati Nr. 1 a.*

h. $2CuCl^2$	+	$K^4[Fe(CN)^6]$	=	$Cu^2[Fe^2(CN)^6]$	+	$4KCl$
Kupferchlorid (Cuprichlorid)		Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)		Ferrocyankupfer (Kupferferrocyanür)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

i. $2Zn(C^2H^3O^2)^2$	+	$K^4[Fe(CN)^6]$	=	$Zn^2[Fe(CN)^6]$	+	$4KC^2H^3O^2$
Essigsaures Zink (Zinkacetat)		Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)		Ferrocyanzink (Zinkferrocyanür)		Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

Ferrum sesquichloratum.

Darstellung. 1000 Teile Eisenchloridlösung werden im Wasserbade auf 483 Teile abgedampft und der Rückstand in einer bedeckten Schale an einen kühlen, trocknen Ort gestellt, bis er vollständig erstarrt ist.

Prüfung. 1) Gelbe, krystallinische, trockne, aber an feuchter Luft bald zerfliefsliche, in gelinder Wärme schmelzende Masse, welche in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist.

2) In gleichen Teilen Wasser gelöst, entspreche das Präparat den Anforderungen an die Reinheit der Eisenchloridlösung.

Oesterr. Pharmac. Ferrum sesquichloratum crystallisatum.

(Ferrum muriaticum oxydatum. Chloretum ferricum.)

Darstellung. 100 gr Eisendraht löse man in einer Mischung von 500 gr

reiner konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und 1000 gr destillierten Wassers. Es bildet sich unter Wasserstoffgasentwicklung Eisenchlorür (a). In die filtrierte Lösung leite man so lange Chlorgas ein, bis eine herausgenommene und zum Kochen erhitzte Probe eine Auflösung von übermangansaurem Kalium nicht mehr entfärbt, was der Fall ist, wenn alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt ist (b). So lange Eisenchlorür vorhanden, wird die Auflösung des übermangansauren Kaliums entfärbt, indem letzteres das Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt unter Bildung von Manganchlorür, Chlorkalium und Wasser.

Die Flüssigkeit dampfe man im Wasserbade zur Syrupconsistenz ein und lasse an einem kalten Orte krystallisieren.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Eisenchlorür Nr. 1 a.*

b. $2\,FeCl^2 + Cl^2 = Fe^2Cl^6$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Chlor — Eisenchlorid (Ferrichlorid)

c. $10\,FeCl^2 + 2\,KMnO^4 + 16\,HCl =$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$5\,Fe^2Cl^6 + 2\,MnCl^2 + 2\,KCl + 8\,H^2O$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Manganchlorür (Manganochlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser

Prüfung. Die krystallinische, gelbe, an der Luft zerfließende Masse sei vollständig in Wasser, in Weingeist und in Aether löslich und darf kaum nach Chlorwasserstoffsäure riechen.

Ferrum sesquichloratum solutum.

(Oleum Martis. Liquor Ferri sesquichlorati. Liquor Ferri muriatici sive perchlorici.)

Krystallisiertes Eisenchlorid werde in dem gleichen Gewichte Wasser gelöst. Spez. Gew. 1,26.

Eisen und Jod.

Eisenjodür (Ferrojodid).

FeJ^2.

Molekulargewicht = 310.

Darstellung. 1) Wasserfrei erhält man Eisenjodür durch Zusammenreiben von Jod und Eisen oder durch Einwirkung von überschüssigem Jod auf glühendes Eisen.

$$Fe + J^2 = FeJ^2$$

Eisen (56) — Jod (2 . 127) — Eisenjodür (Ferrojodid) (310)

2) Krystallisiert, mit 5 Molekülen Krystallwasser wird Eisenjodür erhalten, indem man Eisenpulver mit Wasser übergießt und allmählich Jod einträgt, bis die braune Flüssigkeit beim Erwärmen grünlich geworden (a). Diese Lösung von Eisenjodür zersetzt sich an der Luft sehr leicht, indem Eisenoxyjodid sich ausscheidet und Jod mit brauner Farbe gelöst wird (b). Um diese Zersetzung zu

verhindern, bringt man einen Eisendraht in die Lösung und dampft dann die Lösung ein. Das freiwerdende Jod wird durch das Eisen sogleich wieder als Eisenjodür gebunden (a). Aus der konzentrierten Lösung krystallisiert das Eisenjodür.

a. *Formel siehe oben Nr. 1.*

b. $8 FeJ^2 + 3 O^2 = 2 (Fe^2J^6 . Fe^2O^3) + 2 J^2$

Eisenjodür (Ferrojodid) — Sauerstoff — Eisenoxyjodid — Jod

3) Man löst Eisen in Jodwasserstoffsäure; es löst sich Eisenjodür auf und Wasserstoff entweicht.

$Fe + 2 HJ = FeJ^2 + H^2$

Eisen — Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid) — Eisenjodür (Ferrojodid) — Wasserstoff

Eigenschaften. 1) Das wasserfreie Eisenjodür stellt eine grünlichweiſse, blätterig krystallinische Masse, das krystallisierte hellgrüne Krystalle dar. Wird wasserfreies Eisenjodür geglüht, so entweicht Jod und Eisenoxyd bleibt zurück.

$4 FeJ^2 + 3 O^2 = 2 Fe^2O^3 + 4 J^2$

Eisenjodür (Ferrojodid) — Sauerstoff — Eisenoxyd — Jod

2) Die Eisenjodürlösung löst Jod mit braunroter Farbe auf, indem sich Eisenjodid bildet, das nur in Lösung bekannt ist.

$2 FeJ^2 + J^2 = Fe^2J^6$

Eisenjodür (Ferrojodid) — Jod — Eisenjodid (Ferrijodid)

Deutsche Pharmac. Ferrum jodatum.

Darstellung. 30 Teile gepulverten Eisens übergieſse man mit 100 Teilen Wasser, setze nach und nach unter forwährendem Umrühren 82 Teile Jod hinzu und filtriere die Lösung, sobald die rotbraune Farbe grünlich geworden. Das Filter wird mit Wasser nachgewaschen.

82 Teile Jod entsprechen 100 Teilen Eisenjodür. 2 Atome Jod geben 1 Molekül Eisenjodür.

$\overset{J^2}{254} : \overset{FeJ^2}{310} = \overset{J}{82} : x; \ x = 100$ Teile Eisenjodür.

Syrupus Ferri jodati.

Darstellung. 20 Teile gepulverten Eisens werden mit 300 Teilen Wasser übergossen, allmählich 41 Teile Jod beigefügt und unter öfterem Umschütteln bei gelinder Wärme eine Lösung dargestellt, die man auf 650 Teile Zucker filtriert, die sich in einer Porzellanschale befinden. Durch einmaliges Aufkochen werden 1000 Teile Syrup erhalten.

Er sei zuerst farblos, später gelblich. 100 Teile des Syrups enthalten 5 Teile Jodeisen. Da 82 Teile Jod 100 Teile Eisenjodür geben (siehe oben bei Ferrum jodatum), so geben 41 Teile Jod 50 Teile Eisenjodür, welche in 1000 Teilen Syrup enthalten sind.

Oesterr. Pharmac. Ferrum jodatum saccharatum.
(Jodidum Ferri saccharatum.)

Darstellung. 5 gr gepulvertes Eisen übergiefse man in einer eisernen Pfanne mit 25 gr destilliertem Wasser und mische dann allmählich 20 gr Jod hinzu. Nachdem man unter zeitweiligem Umrühren so lange digeriert, bis die anfangs rötliche Farbe in eine grünliche verwandelt ist, filtriere man, vermische mit 100 gr Zucker und trockne schnellstens. Es enthält in 5 Teilen 1 Teil Jod.

Formel siehe bei Darstellung von Eisenjodür Nr. 1.

Prüfung. Die gelbliche, an der Luft feucht werdende Masse von tintenhaftem, zusammenziehendem Geschmack löse sich vollständig in Wasser; die Farbe der Lösung sei grün, nicht braun. Letzteres würde anzeigen, dafs eine teilweise Oxydation zu Eisenoxyjodid unter Freiwerden von Jod stattgefunden.

Formel siehe bei Darstellung von Eisenjodür Nr. 2 b.

Eisen und Brom.

Eisenbromür $FeBr^2$
Eisenbromid Fe^2Br^6.

Diese Verbindungen bilden sich ganz analog den Chlorverbindungen des Eisens und besitzen auch analoge Eigenschaften.

Eisen und Cyan.

Verbindungen von Eisen und Cyan, die dem Eisenchlorür und Eisenchlorid analog zusammengesetzt sind, sind im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber in Verbindung mit Cyanmetallen. Wegen ihres chemischen Verhaltens betrachtet man aber diese Verbindungen nicht als Doppelcyanverbindungen, sondern man nimmt in den Eisencyanür-Verbindungen ein vierwertiges Radical Ferrocyan $Fe(CN)^6$, in den Eisencyanid-Verbindungen das sechswertige Radical Ferridcyan $Fe^2(CN)^{12}$ an. Erstere Verbindungen heifsen Ferrocyanide oder Ferrocyanüre, z. B. $K^4Fe(CN)^6$, Kaliumferrocyanür, letztere Ferridcyanide, z. B. $K^6Fe^2(CN)^{12}$, Kaliumferridcyanid.

Die Konstitution dieser Radicale ist folgende: In dem Ferrocyan tritt das Eisenatom zweiwertig auf, indem 2 Atome Eisen sich durch je 2 Wertigkeiten verbunden haben, so dafs noch 4 freie Wertigkeiten übrig bleiben, welche durch je 1 Wertigkeit des dreiwertigen Radicals Tricyan $(CN)^3$ gebunden sind. Von den 12 Wertigkeiten der 4 Radicale bleiben daher nur 8 Wertigkeiten zur Bindung anderer Metalle über.

$$\begin{array}{l} Fe^{IV} \begin{cases} (CN)^{3'''} = \\ (CN)^{3'''} = \end{cases} \\ \| \\ Fe^{IV} \begin{cases} (CN)^{3'''} = \\ (CN)^{3'''} = \end{cases} \end{array}$$

Der Einfachheit wegen wird die Formel, wie bei den Eisenoxydul-

verbindungen (siehe Seite 607) halbiert und das Ferrocyan erscheint sodann vierwertig. In dem Ferridcyan tritt das Eisenatom dreiwertig auf, indem 2 Atome Eisen durch je 1 Wertigkeit unter sich gebunden sind, so dafs noch 6 freie Wertigkeiten übrig sind, welche abwechslungsweise durch 2 und 1 Wertigkeit eines dreiwertigen Radicals Tricyan gebunden sind. Von den 12 Wertigkeiten der 4 Radicale Tricyan bleiben demnach 6 Wertigkeiten zur Bindung anderer Metalle über. Das Ferridcyan ist daher sechswertig.

$$\begin{array}{l} Fe^{IV}\begin{cases}(CN)^{3'''}-\\(CN)^{3'''}=\end{cases}\\ \quad| \\ Fe^{IV}\begin{cases}(CN)^{3'''}-\\(CN)^{3'''}=\end{cases}\end{array}$$

Ferrocyanverbindungen.

Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür).

$$K^4[Fe(CN)^6] \cdot 3H^2O = Fe''\begin{cases}(CN)^{3'''}\begin{cases}K'\\K'\end{cases}\\(CN)^{3'''}\begin{cases}K'\\K'\end{cases}\end{cases} + 3H^2O$$

Molekulargewicht = 338.

Bildung und Darstellung. 1) Wird Ferriferrocyanür (Berlinerblau) mit Kalilauge erhitzt, so bildet sich Ferrocyankalium und Eisenhydroxyd.

$$\underset{\text{Ferriferrocyanür (Berlinerblau)}}{Fe^4[Fe(CN)^6]^3} + \underset{\text{Kalium-hydroxyd}}{12KOH} = \underset{\text{Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)}}{3K^4[Fe(CN)^6]} + \underset{\text{Eisenhydroxyd}}{2Fe^2(OH)^6}$$

2) Man schmilzt stickstoffhaltige organische Stoffe, wie tierische Abfälle, Horn, Klauen, Hufe, Häute etc. mit kohlensaurem Kalium (Pottasche) bei Luftabschlufs und setzt etwas Eisen zu. Beim Schmelzen bildet sich Cyankalium (a) und erst beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bildet sich durch Einwirkung von Cyankalium auf Eisen Ferrocyankalium (b).

Wendet man rohe Pottasche an, welche viel schwefelsaures Kalium enthält, so wird dieses durch die Kohle der organischen Substanz zu Schwefelkalium reduziert (c). Dieses und der in der organischen Substanz enthaltene Schwefel setzt sich mit dem Eisen um in Eisensulfür und Kaliumeisensulfid (d). Wird nun die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bildet das Eisensulfür mit dem

Cyankalium Ferrocyankalium und Schwefelkalium (e), das Kaliumeisensulfid aber damit Ferrocyankalium, Schwefelcyankalium und Schwefelkalium (f).

Wendet man Pottasche an, die wenig schwefelsaures Kalium enthält, so setzt man der geschmolzenen Masse frisch gefälltes kohlensaures Eisenoxydul zu, bevor man sie mit Wasser behandelt. Letzteres bildet mit Cyankalium Ferrocyankalium und kohlensaures Kalium (g). Durch Eindampfen der Lösung wird das Ferrocyankalium krystallisiert erhalten und durch Umkrystallisieren gereinigt.

a. $$C^4 + N^2 + K^2CO^3 = 2K(CN) + 3CO$$

Kohlenstoff + Stickstoff + Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) = Cyankalium (Kaliumcyanid) + Kohlenoxyd

b. $$6K(CN) + Fe + 2H^2O = K^4[Fe(CN)^6] + 2KOH + H^2$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) + Eisen + Wasser = Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) + Kaliumhydroxyd + Wasserstoff

c. $$K^2SO^4 + C^2 = K^2S + 2CO^2$$

Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) + Kohlenstoff = Schwefelkalium (Kaliumsulfid) + Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

d. $$2K^2S + 6Fe + 4S^2 = 2FeS + 2(K^2S.Fe^2S^3)$$

Schwefelkalium (Kaliumsulfid) + Eisen + Schwefel = Eisensulfür (Ferrosulfid) + Kaliumeisensulfid

e. $$6K(CN) + FeS = K^4[Fe(CN)^6] + K^2S$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) + Eisensulfür (Ferrosulfid) = Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) + Schwefelkalium (Kaliumsulfid)

f. $$13K(CN) + K^2S.Fe^2S^3 = 2K^4[Fe(CN)^6] + K(CNS) + 3K^2S$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) + Kaliumeisensulfid = Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) + Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat) + Schwefelkalium (Kaliumsulfid)

g. $$6K(CN) + FeCO^3 = K^4[Fe(CN)^6] + K^2CO^3$$

Cyankalium (Kaliumcyanid) + Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrocarbonat) = Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) + Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)

Eigenschaften. 1) Das Ferrocyankalium krystallisiert in gelben, luftbeständigen Oktaëdern, die in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind. Wird dasselbe in einem bedeckten Tiegel zur Rotglut erhitzt, so entweicht Stickstoff und es bleibt Kohlenstoffeisen und Cyankalium zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Cyankalium Nr. 3 Seite 297.

2) Beim Zusammenschmelzen von entwässertem Ferrocyankalium

mit kohlensaurem Kalium entsteht ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kalium, Eisen wird abgeschieden und Kohlensäureanhydrid entweicht.

Formel siehe bei Darstellung von Cyankalium Nr. 4 Seite 298.

3) Schmilzt man es mit Schwefel und kohlensaurem Kalium zusammen, so entsteht Schwefelcyankalium und Zweifach Schwefeleisen unter Entweichen von Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid.

$4K^4[Fe(CN^6)]$	+	$4K^2CO^3$	+	$17S^2$	=
Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Schwefel	

$24K(CNS)$	+	$4FeS^2$	+	$4CO^2$	+	$2SO^2$
Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat)		Zweifach Schwefeleisen (Eisensulfid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

4) Versetzt man eine kalt gesättigte Lösung von Ferrocyankalium mit konzentrierter Schwefelsäure, so scheidet sich Ferrocyanwasserstoffsäure als weifses Pulver ab.

$K^4[Fe(CN)^6]$	+	$2H^2SO^4$	=	$H^4[Fe(CN^6)]$	+	$2K^2SO^4$
Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)		Schwefelsäure		Ferrocyanwasserstoff (Wasserstoffferrocyanür)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

5) Wird Ferrocyankalium mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so entweicht Kohlenoxyd und schwefelsaure Salze des Eisens, Kaliums und Ammoniums bleiben zurück.

$K^4[Fe(CN)^6]$	+	$6H^2SO^4$	+	$6H^2O$	=
Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)		Schwefelsäure		Wasser	

$FeSO^4$	+	$2K^2SO^4$	+	$3(NH^4)^2SO^4$	+	$6CO$
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Kohlenoxyd

6) Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure und im Rückstand bleibt saures schwefelsaures Kalium und Kaliumferroeisencyanür.

Formel siehe bei Darstellung von Kohlenoxyd Nr. 4 a Seite 218.

7) Wird die wässerige Lösung von Ferrocyankalium mit der Lösung eines Eisenoxydulsalzes bei Luftabschlufs versetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag von Kaliumferroferrocyanür (a), der an der Luft blau wird, indem er in Kaliumferriferrocyanür übergeht (b). Eisenoxydsalze erzeugen einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanür (Berlinerblau) (c).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydulsalze Nr. 4 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 4 b.*

c. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydsalze Nr. 5.*

8) Mit den Salzen der alkalischen Erdmetalle und der Schwermetalle erzeugt Ferrocyankaliumlösung Niederschläge. So wird aus Kupfersalzlösungen Ferrocyankupfer (a), aus Zinksalzlösungen Ferrocyanzink (b) etc. gefällt.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri sesquichlorati Nr. 5 h.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 5 i.*

9) Durch Chlor, Brom, Wasserstoffsuperoxyd, übermangansaures Kalium, Braunstein und andere Oxydationsmittel wird das Ferrocyankalium in Ferridcyankalium übergeführt.

Formel siehe unten bei Darstellung von Ferridcyankalium.

10) Mäfsig konzentrierte Salpetersäure verwandelt das Ferrocyankalium in Nitroprussidkalium.

Formel siehe unten bei Darstellung von Nitroprussidkalium.

Ferriferrocyanür (Berlinerblau).

$$Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + xH^2O.$$

Darstellung. 1) Setzt man eine Lösung von Ferrocyankalium zu Eisenchloridlösung, die sich im Ueberschusse befindet, so scheidet sich Ferriferrocyanür (Berlinerblau) aus.

Formel siehe bei Prüfung von Tinctura Ferri chlorati aetherea Nr. 1 b.

2) Wird Kaliumferriferrocyanür (lösliches Berlinerblau) mit Eisenchloridlösung versetzt, so scheidet sich Ferriferrocyanür aus und Chlorkalium ist in Lösung.

$$\underset{\text{Kaliumferriferrocyanür}}{3K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2} + \underset{\substack{\text{Eisenchlorid}\\\text{(Ferrichlorid)}}}{Fe^2Cl^6} = \underset{\substack{\text{Ferriferrocyanür}\\\text{(Berlinerblau)}}}{2Fe^4[Fe(CN)^6]^3} + \underset{\substack{\text{Chlorkalium}\\\text{(Kaliumchlorid)}}}{6KCl}$$

Eigenschaften. Das Berlinerblau stellt ein dunkelblaues Pulver oder tiefdunkle Massen von kupferfarbenem Glanze dar. In Wasser, Weingeist, Aether und verdünnten Säuren ist es unlöslich; es löst sich aber in Oxalsäurelösung und weinsaurer Ammoniumlösung. Mit Kalilauge gekocht, geht Ferrocyankalium in Lösung und Eisenhydroxyd scheidet sich aus.

Formel siehe bei Darstellung von Ferrocyankalium Nr. 1.

Kaliumferriferrocyanür (Lösliches Berlinerblau).

$$K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2.$$

Darstellung. Giefst man eine Eisenoxydsalzlösung oder Eisenchloridlösung in überschüssig vorhandene Lösung von Ferrocyankalium, so scheidet sich Kaliumferriferrocyanür aus. Wird der Niederschlag so lange mit Wasser gewaschen, bis alles Kaliumsalz entfernt ist, so beginnt er sich zu lösen, worauf man ihn trocknet.

$$2K^4[Fe(CN)^6] + Fe^2Cl^6 = K^2Fe^2[Fe(CN^6)]^2 + 6KCl$$

Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Kaliumferriferrocyanür — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Eigenschaften. 1) Das Kaliumferriferrocyanür stellt ein blaues Pulver dar, das sich in Wasser löst und durch Salze aus der Lösung gefällt wird. Wird die Lösung desselben mit einem Eisenoxydsalz oder Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich Ferriferrocyanür (unlösliches Berlinerblau) aus und ein Kaliumsalz ist in Lösung.

Formel siehe bei Darstellung von Ferriferrocyanür Nr. 2.

2) Mit Eisenoxydulsalzlösungen gibt die Lösung desselben einen blauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbullsblau).

$$K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2 + FeSO^4 = Fe^3[Fe^2(CN)^{12}] + K^2SO^4$$

Kaliumferriferrocyanür — Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Ferroferricyanid (Turnbullsblau) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

Kaliumferroferrocyanür.

$$K^2Fe[Fe(CN)^6].$$

Bildung und Darstellung. 1) Wird eine Lösung von Ferrocyankalium mit einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes bei Luftabschlufs versetzt, so scheidet sich ein weifser Niederschlag von Kaliumferroferrocyanür aus (a), der aber an der Luft oder durch Chlor sich blau färbt, indem er in Kaliumferriferrocyanür übergeht (b).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydulsalze Nr. 4 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 4 b.*

2) Wird Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Cyanwasserstoff und Kaliumferroferrocyanür und saures schwefelsaures Kalium ist im Rückstand.

Formel siehe bei Darstellung von Kohlenoxyd Nr. 4 a Seite 218.

Ferridcyanverbindungen.

Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid).

$$K^6[Fe^2(CN)^{12}] = \begin{array}{l} Fe^{IV}\begin{cases}(CN)^{3'''}-K' \\ (CN)^{3'''}<^{K'}_{K'}\end{cases} \\ \,| \\ Fe^{IV}\begin{cases}(CN)^{3'''}-K' \\ (CN)^{3'''}<^{K'}_{K'}\end{cases}\end{array}$$

Molekulargewicht = 658.

Darstellung. Man leitet Chlorgas in eine kalte wässerige Lösung von Ferrocyankalium, wobei Ferridcyankalium und Chlor-

kalium sich bildet (a). Die Umwandlung ist vollendet, sobald eine Probe der Lösung mit Eisenchlorid nur mehr eine braune Färbung erzeugt. So lange noch Ferrocyankalium vorhanden, entsteht damit ein blauer Niederschlag von Ferriferrocyanür (Berlinerblau) (b). Man dampft sodann zur Krystallisation ein.

a. $2K^4[Fe(CN)^6] + Cl^2 = K^6[Fe^2(CN)^{12}] + 2KCl$

Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür) — Chlor — Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Tinctura Ferri chlorati aetherea Nr. 1 b.*

Eigenschaften. 1) Das Ferridcyankalium stellt dunkelrubinrote, rhombische Prismen dar, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet aus einer kalten, gesättigten Lösung von Ferridcyankalium Ferridcyanwasserstoff in glänzenden, bräunlichen Nadeln aus.

$K^6[Fe^2(CN)^{12}] + 3H^2SO^4 = H^6[Fe^2(CN)^{12}] + 3K^2SO^4$

Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid) — Schwefelsäure — Ferridcyanwasserstoff (Wasserstoffferricyanid) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

2) In alkalischer Lösung wirkt es als kräftiges Oxydationsmittel, indem es zu Ferrocyankalium reduziert wird. Wird z. B. Bleioxyd in Kalilauge gelöst mit Ferridcyankalium zusammengebracht, so scheidet sich Bleisuperoxyd aus und Ferrocyankalium ist gelöst.

$Pb(OK)^2 + K^6[Fe^2(CN)^{12}] = PbO^2 + 2K^4[Fe(CN)^6]$

Bleioxydkalium — Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid) — Bleisuperoxyd — Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)

3) Die meisten Salze der Schwermetalle scheiden aus der Lösung des Ferridcyankaliums unlösliche Ferridcyanmetalle aus. So erhält man mit den Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbullsblau) (a), mit schwefelsaurem Kupfer einen braunen von Ferridcyankupfer (b) etc. Mit Eisenoxydsalzen und Eisenchlorid entsteht nur eine braune Färbung.

a. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydulsalze Nr. 5.*

b. $K^6[Fe^2(CN)^{12}] + 3CuSO^4 = Cu^3[Fe^2(CN)^{12}] + 3K^2SO^4$

Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid) — Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat) — Ferridcyankupfer (Kupferferricyanid) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

Nitroprussidnatrium.

$Na^2Fe(CN)^5(NO) + 2H^2O.$

Darstellung. Wird Ferrocyankalium mit mäfsig konzentrierter Salpetersäure erwärmt, so bildet sich zuerst Ferridcyankalium (a), und dieses geht sodann unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, Cyan,

Cyanwasserstoff und Kohlensäureanhydrid in Nitroprussidwasserstoff und salpetersaures Kalium über (b). Beim Erkalten krystallisiert letzteres heraus. Wird die Lösung mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, so entweicht Kohlensäureanhydrid und Nitroprussidnatrium ist in Lösung (c), die zur Krystallisation verdampft wird.

a. $2K^4[Fe(CN)^6]$ (Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)) + $4HNO^3$ (Salpetersäure) =

$K^6[Fe^2(CN)^{12}]$ (Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid)) + $2KNO^3$ (Salpeters. Kalium (Kaliumnitrat)) + $2H^2O$ (Wasser) + $2NO^2$ (Stickstoffdioxyd)

b. $4K^6[Fe^2(CN)^{12}]$ (Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid)) + $36HNO^3$ (Salpetersäure) = $8H^2Fe(CN)^5(NO)$ (Nitroprussidwasserstoff)

+ $24KNO^3$ (Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)) + $2H(CN)$ (Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)) + (CN) (Cyan) + $5CO^2$ (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)) + $9NO$ (Stickoxyd) + $9H^2O$ (Wasser)

c. $H^2Fe(CN)^5(NO)$ (Nitroprussidwasserstoff) + Na^2CO^3 (Kohlens. Natrium (Natriumcarbonat)) =

$Na^2Fe(CN)^5(NO)$ (Nitroprussidnatrium) + CO^2 (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)) + H^2O (Wasser)

Eigenschaften. Das Nitroprussidnatrium stellt rubinrote Krystalle dar, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Mit den Lösungen der Schwefelalkalimetalle erzeugt es eine purpurrote Färbung.

Eisen und Schwefel.

- Eisensulfür FeS
- Eisensulfid Fe^2S^3
- Eisendisulfid FeS^2.

Eisensulfür (Ferrosulfid).

FeS.

Molekulargewicht = 88.

Darstellung. 1) Man schmilzt ein Gemenge von 3 Teilen Eisenfeile und 2 Teilen Schwefel in einem bedeckten Tiegel zusammen.

$2Fe$ (Eisen (2 . 56)) + S^2 (Schwefel (2 . 32)) = $2FeS$ (Eisensulfür (Ferrosulfid) (2 . 88))

2) Wird Eisendisulfid im Wasserstoffgase geglüht, so entweicht Schwefelwasserstoff und Eisensulfür bleibt zurück.

FeS^2 (Eisendisulfid) + H^2 (Wasserstoff) = FeS (Eisensulfür (Ferrosulfid)) + H^2S (Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid))

3) Aus Eisenoxydulsalzen scheidet Schwefelammonium wasserhaltiges Eisensulfür aus (a), ebenso auch aus Eisenoxydsalzen, im letzteren Falle aber mit Schwefel gemengt (b).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydulsalze Nr. 1 a.*

b. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydsalze Nr. 2 a und b.*

Eigenschaften. 1) Das Eisensulfür stellt eine schwarze, poröse Masse dar, die sich an der Luft erhitzt zum Teil in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt (a). Bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefligsäureanhydrid und Eisenoxyd bleibt zurück (b).

a.	FeS	+	$2O^2$	=	$FeSO^4$	
	Eisensulfür (Ferrosulfid)		Sauerstoff		Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)	

b.	$4FeS$	+	$7O^2$	=	$2Fe^2O^3$	+	$4SO^2$
	Eisensulfür (Ferrosulfid)		Sauerstoff		Eisenoxyd		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

2) In verdünnten Säuren löst es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

FeS	+	H^2SO^4	=	$FeSO^4$	+	H^2S
Eisensulfür (Ferrosulfid)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

Eisensulfid (Eisensesquisulfid).

Fe^2S^3.

Vorkommen. Das Eisensulfid findet sich mit Schwefelkupfer als Kupferkies und Buntkupfererz. Auch kann es als Bestandteil des Magnetkieses betrachtet werden, dessen Zusammensetzung der Formel Fe^8S^9 entspricht.

Darstellung. 1) Beim gelinden Erhitzen von Eisensulfür mit Schwefel entsteht Eisensulfid.

$4FeS$	+	S^2	=	$2Fe^2S^3$
Eisensulfür (Ferrosulfid)		Schwefel		Eisensulfid

2) Leitet man über gelinde erwärmtes Eisenhydroxyd Schwefelwasserstoff, so wird Eisensulfid und Wasser gebildet.

$Fe^2(OH)^6$	+	$3H^2S$	=	Fe^2S^3	+	$6H^2O$
Eisenhydroxyd		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Eisensulfid		Wasser

Eigenschaften. 1) Das Eisensulfid hat eine gelblich graue Farbe. Bei Luftabschlufs erhitzt verliert es Schwefel und Eisensulfür bleibt zurück.

$$2Fe^2S^3 = 4FeS + S^2$$

Eisensulfid — Eisensulfür (Ferrosulfid) — Schwefel

2) Mit Salzsäure behandelt entweicht Schwefelwasserstoff und Eisenchlorür und Eisendisulfid bleiben zurück.

$$Fe^2S^3 + 2HCl = FeCl^2 + FeS^2 + H^2S$$

Eisensulfid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Eisendisulfid — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

3) Mit anderen Schwefelmetallen verbindet es sich zu Doppelverbindungen, z. B. Kaliumeisensulfid $K^2S . Fe^2S^3 = K^2Fe^2S^4$ (siehe bei Darstellung von Ferrocyankalium Nr. 2 d).

Eisendisulfid.

FeS^2.

Molekulargewicht = 120.

Vorkommen. Das Eisendisulfid findet sich in der Natur in messinggelben, regulären Krystallen als Schwefelkies und in graugelben, rhombischen Prismen als Speerkies, Wasserkies oder Strahlkies.

Darstellung. 1) Erhitzt man Eisensulfid mit Schwefel bei Vermeidung der Glühhitze, so bildet sich Eisendisulfid.

$$2Fe^2S^3 + S^2 = 4FeS^2$$

Eisensulfid — Schwefel — Eisendisulfid

2) Wird fein verteiltes Eisen mit überschüssigem Schwefel ohne zu glühen erhitzt, so entsteht Eisendisulfid.

$$Fe + S^2 = FeS^2$$

Eisen — Schwefel — Eisendisulfid

Eigenschaften. 1) Wird Schwefelkies bei Luftabschlufs erhitzt, so entweicht ein Teil Schwefel und eine schwefelärmere Verbindung bleibt zurück (a). Er wird deshalb zur Gewinnung von Schwefel benützt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt ein Teil Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid und Eisensulfür bleibt zurück (b). Der Schwefelkies findet deshalb Anwendung zur Darstellung von Schwefelsäure (siehe Seite 89).

a. *Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Eisenoxydul Nr. 4 a.*

b. $$FeS^2 + O^2 = FeS + SO^2$$

Eisendisulfid — Sauerstoff — Eisensulfür (Ferrosulfid) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

2) Der Strahl- oder Speerkies verwittert sehr leicht an feuchter Luft, indem er zu schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Eisen-

oxyd und freier Schwefelsäure wird. Man verwendet daher dieses Mineral zur Darstellung von Eisenvitriol.

Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Eisenoxydul Nr. 2 a.

Mangan. Mn.

Atomgewicht = 54,8; vierwertig.

Vorkommen. Das Mangan findet sich vorzüglich als Braunstein oder Pyrolusit (Mangansuperoxyd), dann als Braunit und Manganit (Manganoxyd), als Hausmannit (Manganoxyduloxyd), als Manganspath (kohlensaures Manganoxydul) und als Manganblende (Schwefelmangan). Auch ist es in der Ackererde und anderen Mineralien in geringer Menge enthalten.

Darstellung. Es wird aus seinen Sauerstoffverbindungen durch Reduktion mittels Kohle bei sehr hoher Temperatur gewonnen.

$$\underset{\text{Manganoxyduloxyd}}{Mn^3O^4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C^4} = \underset{\text{Mangan}}{3\,Mn} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{4\,CO}$$

Eigenschaften. 1) Das Mangan ist ein grauweifses, hartes, sprödes Metall, das grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt. In gepulvertem Zustande zerlegt es Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Erhitzen unter Wasserstoffgasentwicklung.

$$\underset{\text{Mangan}}{3\,Mn} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O} = \underset{\text{Manganoxyduloxyd}}{Mn^3O^4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4\,H^2}$$

2) In Salz- und Schwefelsäure ist das Mangan löslich unter Entwicklung von Wasserstoffgas (a), in Salpetersäure unter Freiwerden von Stickoxydgas (b).

a. $$\underset{\text{Mangan}}{Mn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)}}{MnSO^4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

b. $$\underset{\text{Mangan}}{3\,Mn} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO^3} =$$

$$\underset{\text{Salpetersaures Manganoxydul (Manganonitrat)}}{3\,Mn(NO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO}$$

$$\underset{\text{Sauerstoff der Luft}}{O^2} — \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO^2}$$

Mangan und Sauerstoff.

Manganoxydul MnO

Manganhydroxydul $Mn(OH)^2$

Manganoxyd	Mn^2O^3
Manganhydroxyd	$Mn^2O^2(OH)^2$
Manganoxyduloxyd	Mn^3O^4
Mangansuperoxyd	MnO^2
Mangansuperhydroxyd	$MnO.(OH)^2$
Mangansäure	H^2MnO^4
Uebermangansäureanhydrid	Mn^2O^7
Uebermangansäure	$HMnO^4$.

Manganoxydul.

MnO.

Molekulargewicht = 70,8.

Darstellung. 1) Man bringt ein Gemenge von Manganchlorür und kohlensaurem Natrium zur Rotglut und behandelt den Rückstand mit Wasser; es löst sich Chlornatrium auf und Manganoxydul bleibt im Rückstande.

$$\underset{\substack{\text{Manganchlorür}\\\text{(Manganochlorid)}}}{MnCl^2} + \underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\\text{Natrium}\\\text{(Natriumcarbonat)}}}{Na^2CO^3} = \underset{\text{Manganoxydul}}{MnO} + \underset{\substack{\text{Chlornatrium}\\\text{(Natriumchlorid)}}}{2NaCl} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{CO^2}$$

2) Man leitet über ein zum Glühen erhitztes höheres Oxyd des Mangans, z. B. Mangansuperoxyd, Wasserstoffgas.

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} = \underset{\text{Manganoxydul}}{MnO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Eigenschaften. Das Manganoxydul stellt ein grünliches Pulver dar, das sich beim Erhitzen in Manganoxyduloxyd verwandelt (a). In Säuren löst es sich leicht zu Manganoxydulsalzen (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Manganoxydul}}{6MnO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Manganoxyduloxyd}}{2Mn^3O^4}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Manganoxydul}}{MnO} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Manganoxydul}\\\text{(Manganosulfat)}}}{MnSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Manganhydroxydul.

$$Mn(OH)^2 = Mn''\begin{matrix}\diagup O''-H'\\ \diagdown O''-H'\end{matrix} = Mn\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Darstellung. Wird die Lösung eines Manganoxydulsalzes mit Kali- oder Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein weifser Niederschlag von Manganhydroxydul ab (a), der aber an der Luft sich bald bräunt, indem er sich in Manganhydroxyd verwandelt (b).

a. $MnSO^4 + 2NaOH = Mn(OH)^2 + Na^2SO^4$

$MnSO^4$	$2NaOH$	$Mn(OH)^2$	Na^2SO^4
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)	Natriumhydroxyd	Manganhydroxydul	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b. $4Mn(OH)^2 + O^2 = 2Mn^2O^2(OH)^2 + 2H^2O$

$4Mn(OH)^2$	O^2	$2Mn^2O^2(OH)^2$	$2H^2O$
Manganhydroxydul	Sauerstoff	Manganhydroxyd	Wasser

Manganoxydulsalze (Manganosalze).

In den Manganoxydulsalzen erscheint das Mangan zweiwertig, gerade wie das Eisen in den Eisenoxydulsalzen (siehe Seite 606).

Erkennung. 1) Schwefelammonium fällt aus Manganoxydulsalzen fleischfarbenes Schwefelmangan, das in Säuren leicht löslich ist.

$$MnSO^4 + 2(NH^4)SH = MnS + (NH^4)^2SO^4 + H^2S$$

$MnSO^4$	$2(NH^4)SH$	MnS	$(NH^4)^2SO^4$	H^2S
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)	Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)	Schwefelmangan (Mangansulfür)	Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

2) Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugen einen weifsen, flockigen Niederschlag von Manganhydroxydul (a), der sich in der Luft bräunt, indem er in Manganhydroxyd übergeht (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Manganhydroxydul a.*

b. *Formel siehe ebenda b.*

3) Durch Ammoniak werden die Manganoxydulsalze nur teilweise als Manganhydroxydul gefällt, indem das entstehende Ammoniumsalz mit dem Manganoxydulsalz ein lösliches Doppelsalz bildet (a). Ist ein Ammoniumsalz in Lösung, so entsteht durch Ammoniak keine Fällung, indem sich sogleich das Doppelsalz bildet. Aus solch ammoniakalischer Lösung scheidet sich an der Luft braunes Manganhydroxyd ab (b).

a. $2MnSO^4 + 2NH^3 + 2H^2O = Mn(OH)^2 + [(MnSO^4 + (NH^4)^2SO^4)]$

$2MnSO^4$	$2NH^3$	$2H^2O$	$Mn(OH)^2$	$[(MnSO^4 + (NH^4)^2SO^4)]$
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)	Ammoniak	Wasser	Manganhydroxydul	Schwefelsaures Ammonium-Manganoxydul (Mangano-Ammoniumsulfat)

b. $4[MnSO^4 + (NH^4)^2SO^4] + 8NH^3 + 6H^2O + O^2 = 2Mn^2O^2(OH)^2 + 8(NH^4)^2SO^4$

$4[MnSO^4 + (NH^4)^2SO^4]$	$8NH^3$	$6H^2O$	O^2	$2Mn^2O^2(OH)^2$	$8(NH^4)^2SO^4$
Schwefelsaures Ammonium-Manganoxydul (Mangano-Ammoniumsulfat)	Ammoniak	Wasser	Sauerstoff	Manganhydroxyd	Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

4) Wird eine sehr verdünnte chlorfreie Lösung eines Manganoxydulsalzes mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure gekocht, so wird

die Lösung purpurviolett gefärbt, indem Uebermangansäure sich bildet.

$$5PbO^2 + 6HNO^3 + 2Mn(NO^3)^2 =$$

Bleisuperoxyd — Salpetersäure — Salpetersaures Manganoxydul (Manganonitrat)

$$2HMnO^4 + 5Pb(NO^3)^2 + 2H^2O$$

Uebermangansäure — Salpetersaures Blei (Bleinitrat) — Wasser

5) Erhitzt man Manganoxydulsalz mit wasserfreiem kohlensaurem Natrium und Salpeter in der äufseren Lötrohrflamme zum Schmelzen, so erhält man einen in der Wärme grünen, beim Erkalten blaugrünen Rückstand, indem sich mangansaures Natrium bildet.

$$MnCO^3 + Na^2CO^3 + 2KNO^3 =$$

Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

$$Na^2MnO^4 + 2KNO^2 + 2CO^2$$

Mangansaures Natrium (Natriummanganat) — Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat).

$$MnSO^4 = S''\left\langle\begin{matrix} O''-O'' \\ O''-O'' \end{matrix}\right\rangle Mn'' = SO^2\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Mn$$

Molekulargewicht = 150,8.

Darstellung. 1) Man löst kohlensaures Manganoxydul in Schwefelsäure; es bildet sich schwefelsaures Manganoxydul und Kohlensäureanhydrid entweicht. Die Lösung wird zur Krystallisation verdampft. Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, enthält das Salz 7, 5 oder 3 Moleküle Krystallwasser.

$$MnCO^3 + H^2SO^4 = MnSO^4 + CO^2 + H^2O$$

Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat) (114,8) — Schwefelsäure (98) — Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) (150,8) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

2) Man erhitzt Braunsteinpulper (Mangansuperoxyd), das mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem Teig angemacht wurde, zur Rotglut. Es entweicht Sauerstoff und Wasser nebst überschüssiger Schwefelsäure und schwefelsaures Manganoxydul ist im Rückstand (a). Da der Braunstein stets Eisenoxyd enthält, so bildet sich auch schwefelsaures Eisenoxyd (b), das aber in der Glühhitze zum gröfsten Teil in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid, welch' letzteres entweicht, zerfällt (c). Wird der Glührückstand mit heifsem Wasser behandelt, so löst sich schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Eisen-

oxyd auf. Wird diese Lösung mit etwas kohlensaurem Manganoxydul erhitzt, so wird alles Eisen als Eisenhydroxyd ausgefällt und schwefelsaures Manganoxydul geht in Lösung (d). Die Lösung wird zur Krystallisation verdampft.

a. $2MnO^2$	+	$2H^2SO^4$	=	$2MnSO^4$	+	$2H^2O$	+	O^2
Mangansuperoxyd (2 . 86,8)		Schwefelsäure (2 . 98)		Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) (2 . 150,8)		Wasser		Sauerstoff (2 . 16)

b. Fe^2O^3	+	$3H^2SO^4$	=	$Fe^2(SO^4)^3$	+	$3H^2O$
Eisenoxyd		Schwefelsäure		Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Wasser

c. $Fe^2(SO^4)^3$	=	Fe^2O^3	+	$3SO^3$
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Eisenoxyd		Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd)

d. $Fe^2(SO^4)^3$	+	$3MnCO^3$	+	$3H^2O$	=	
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat)		Wasser		
$Fe^2(OH)^6$	+	$3MnSO^4$	+	$3CO^2$		
Eisenhydroxyd		Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		

Deutsche Pharmac. Manganum sulfuricum.

Prüfung. 1) Rosenrote, rhombische, verwitternde Krystalle, in 0,8 Teilen Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Die wässerige Lösung ist neutral und gibt mit salpetersaurem Baryum einen weifsen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a). Mit Schwefelammonium entsteht ein rötlichweifser Niederschlag von Schwefelmangan (b).

a. $MnSO^4$	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaSO^4$	+	$Mn(NO^3)^2$
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)		Salpetersaures Manganoxydul (Manganonitrat)

b. *Formel siehe bei Erkennung der Manganoxydulsalze Nr. 1.*

2) Ein Körnchen des Salzes mit Natronlauge eingetrocknet und bis zum Schmelzen erhitzt gibt einen dunkelgrünen, in Wasser mit gleicher Farbe löslichen Rückstand von mangansaurem Natrium.

$MnSO^4$	+	$4NaOH$	=	Na^2MnO^4	+	Na^2SO^4	+	$2H^2$
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Natriumhydroxyd		Mangansaures Natrium (Natriummanganat)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Wasserstoff

3) Die mit einigen Tropfen Salzsäure und Chlorwasser erhitzte wässerige Lösung (1 = 20) gebe mit Schwefelcyankalium keine rote Färbung. Durch das Chlor wird etwa vorhandenes schwefelsaures Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid übergeführt (a) und diese geben mit Schwefelcyankalium eine rote Färbung von Schwefelcyaneisen (b). Auch darf obige saure Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, was fremde Metalle, wie Kupfer anzeigen würde (c).

a. $6\,FeSO^4$	+	$3\,Cl^2$	=	$2\,Fe^2(SO^4)^3$	+	Fe^2Cl^6
Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Chlor		Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)

b. $2\,Fe^2(SO^4)^3$	+	Fe^2Cl^6	+	$18\,K(CNS)$	=	
Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat)		
$3\,Fe^2(CNS)^6$	+	$6\,K^2SO^4$	+	$6\,KCl$		
Schwefelcyaneisen (Ferrisulfocyanat)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		

c. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum crudum Nr. 5 Seite 93.*

4) Nach Fällung des Mangans durch kohlensaures Ammonium darf das Filtrat beim Verdampfen und Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen; es würde dieses fremde Salze, wie schwefelsaures Kalium oder Natrium anzeigen.

$3\,MnSO^4$	+	$2\left[(NH^4)HCO^3 + CO\left\{\begin{matrix}ONH^4\\NH^2\end{matrix}\right.\right]$	+	H^2O	=	
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Käufliches kohlensaures Ammonium (Käufliches Ammoniumcarbonat)		Wasser		
$3\,MnCO^3$	+	$3\,(NH^4)^2SO^4$	+	CO^2		
Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		

5) Eine Lösung gleicher Teile des Salzes und essigsauren Natriums in der 10fachen Menge Wasser und einigen Tropfen Essigsäure darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden. Ist schwefelsaures Zink zugegen, so setzt sich dieses mit dem Schwefelwasserstoff um in Schwefelzink und Schwefelsäure (a) und letztere macht aus dem essigsauren Natrium Essigsäure frei unter Bildung von schwefelsaurem Natrium (b).

a. $ZnSO^4$	+	H^2S	=	ZnS	+	H^2SO^4
Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Schwefelzink (Zinksulfid)		Schwefelsäure
b. H^2SO^4	+	$2\,NaC^2H^3O^2$	=	Na^2SO^4	+	$2\,C^2H^4O^2$
Schwefelsäure		Essigsaures Natrium (Natriumacetat)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Essigsäure

6) 1 gr des Salzes darf beim gelinden Glühen nicht mehr als 0,322 bis 0,335 gr an Gewicht verlieren. Das schwefelsaure Manganoxydul krystallisiert gewöhnlich mit 4 Molekülen Krystallwasser; doch vermag es auch mit 3, 5 und 7 Molekülen Wasser zu krystallisieren. Wird das Salz gelinde geglüht, so entweicht das Krystallwasser und wasserfreies Salz bleibt zurück.

$MnSO^4 . 4\,H^2O$	=	$MnSO^4$	+	$4\,H^2O$
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) (222,8)		Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Wasser (4.18)

Wird 1 gr des Salzes, welches 4 Moleküle Krystallwasser enthält, geglüht, so verliert dasselbe:

$$222{,}8 : \overset{4H^2O}{72} = 1 : x; \quad x = 0{,}323 \text{ gr Wasser.}$$

Die Pharmacopoe gestattet einen Wasserverlust von 0,332 bis 0,335 gr; es dürfen somit auch einige Krystalle mit mehr als 4 Molekülen Krystallwasser beigemengt sein.

Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat).

$$MnCO^3 = O''=C^{IV}\langle{}^{O''}_{O''}\rangle Mn'' = CO\left\{{}^{O}_{O}\right\}Mn$$

Molekulargewicht = 114,8.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Manganspath.

Darstellung. Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium (a) oder kohlensaurem Natrium (b) im Ueberschusse, so scheidet sich kohlensaures Manganoxydul aus.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Manganum sulfuricum Nr. 4.*

b. $MnSO^4 + Na^2CO^3 = MnCO^3 + Na^2SO^4$

$MnSO^4$	+	Na^2CO^3	=	$MnCO^3$	+	Na^2SO^4
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Eigenschaften. 1) Das kohlensaure Manganoxydul ist ein weifses Pulver, das beim Glühen an der Luft Sauerstoff aufnimmt; Kohlensäureanhydrid entweicht und Manganoxyduloxyd bleibt zurück.

$6MnCO^3$	+	O^2	=	$2Mn^3O^4$	+	$6CO^2$
Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat)		Sauerstoff		Manganoxyduloxyd		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

2) Wird Chlor in Wasser geleitet, in welchem sich kohlensaures Manganoxydul suspendiert befindet, so wird Mangansuperhydroxyd gebildet und Kohlensäureanhydrid entweicht.

$4MnCO^3$	+	$4Cl^2$	+	$6H^2O$	=
Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat)		Chlor		Wasser	
$2Mn^2O^3(OH)^2$	+	$8HCl$	+	$4CO^2$	
Mangansuperhydroxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	

Manganoxyd.

$$Mn^2O^3 = \begin{matrix} Mn^{IV}\langle{}^{O''}_{} \\ | \quad\rangle O'' \\ Mn^{IV}\langle{}_{O''} \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 157,6.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Braunit.

Darstellung. Wird Manganhydroxyd, salpetersaures Manganoxydul oder Mangansuperoxyd zur Rotglut erhitzt, so bleibt Manganoxyd zurück.

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{4\,MnO^2} = \underset{\text{Manganoxyd}}{2\,Mn^2O^3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

Eigenschaften. 1) Das Manganoxyd stellt ein braunschwarzes Pulver dar, das sich in konzentrierter Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxyd löst (a). Beim Erhitzen der Lösung entweicht Sauerstoff, indem schwefelsaures Manganoxydul entsteht (b). Letzteres Salz bildet sich auch unter Abscheidung von Mangansuperoxyd beim Kochen des Manganoxyds mit verdünnter Schwefelsäure (c).

a. $$\underset{\text{Manganoxyd}}{Mn^2O^3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H^2SO^4} = \underset{\text{Schwefelsaures Manganoxyd (Manganisulfat)}}{Mn^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Schwefelsaures Manganoxyd (Manganisulfat)}}{2\,Mn^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} = \underset{\text{Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)}}{4\,MnSO^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H^2SO^4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

c. $$\underset{\text{Manganoxyd}}{Mn^2O^3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)}}{MnSO^4} + \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) In kalter Salzsäure löst es sich zu Manganchlorid (a), das aber beim Erwärmen in Manganchlorür und Chlor zerfällt (b).

a. $$\underset{\text{Manganoxyd}}{Mn^2O^3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{6\,HCl} = \underset{\text{Manganchlorid (Manganichlorid)}}{Mn^2Cl^6} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Manganchlorid (Manganichlorid)}}{Mn^2Cl^6} = \underset{\text{Manganchlorür (Manganochlorid)}}{2\,MnCl^2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2}$$

Manganhydroxyd.

$$Mn^2O^2(OH)^2 = \begin{matrix} O''{=}Mn^{IV}{-}O''{-}H' \\ | \\ O''{=}Mn^{IV}{-}O''{-}H' \end{matrix} = \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\} Mn^{VI} \Big\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Manganit.

Bildung und Darstellung. 1) Feuchtes Manganhydroxydul nimmt an der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in Manganhydroxyd.

Formel siehe bei Darstellung von Manganhydroxydul b.

2) Wird schwefelsaures Manganoxyd mit viel Wasser behandelt, so scheidet sich Manganhydroxyd aus und Schwefelsäure ist in Lösung.

$$\underset{\text{Schwefelsaures Manganoxyd (Manganisulfat)}}{Mn^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O} = \underset{\text{Manganhydroxyd}}{Mn^2O^2(OH)^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H^2SO^4}$$

Eigenschaften. Das Manganhydroxyd ist ein braunschwarzes Pulver, das auf 200° erhitzt in Manganoxyd und Wasser zerfällt (a). Bei höherer Temperatur entweicht Sauerstoff und Manganoxyduloxyd bleibt zurück (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Manganhydroxyd}}{Mn^2O^2(OH)^2} = \underset{\text{Manganoxyd}}{Mn^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Manganoxyd}}{6\,Mn^2O^3} = \underset{\text{Manganoxyduloxyd}}{4\,Mn^3O^4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

Manganoxydsalze (Manganisalze).

In den Manganoxydsalzen, welche sehr leicht zersetzbar sind, sind 2 Atome Mangan durch je 1 Wertigkeit gebunden, so dafs das Mangan als dreiwertig erscheint, gerade wie das Eisen in den Eisenoxydsalzen (siehe Seite 617). Um das sechswertige Doppelatom anzuzeigen, wird das Symbol Mangan häufig durchstrichen.

Schwefelsaures Manganoxyd (Manganisulfat).

$$Mn^2(SO^4)^3 = \begin{matrix} S''\begin{smallmatrix} <O''-O'' \\ <O''-O'' \end{smallmatrix}\!\!>Mn^{IV} \\ S''\begin{smallmatrix} <O''-O'' \\ <O''-O'' \end{smallmatrix}\quad | \\ S''\begin{smallmatrix} <O''-O'' \\ <O''-O'' \end{smallmatrix}\!\!>Mn^{IV} \end{matrix} = \begin{matrix} SO^2\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \\ SO^2\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\not{Mn}^{VI} \\ SO^2\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 397,6.

Darstellung. 1) Behandelt man Manganoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure bei mäfsiger Erhitzung, so bildet sich schwefelsaures Manganoxyd.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Manganoxyds Nr. 1 a.

2) Wird fein verteiltes Mangansuperoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure bis 140° erhitzt, so entweicht Sauerstoffgas und dunkelgrünes schwefelsaures Manganoxyd scheidet sich aus.

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{4\,MnO^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6\,H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Manganoxyd}\\ \text{(Manganisulfat)}}}{2\,Mn^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H^2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

Eigenschaften. 1) Das schwefelsaure Manganoxyd ist ein dunkelgrünes Pulver, das an der Luft zerfliefst und in konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich ist. Mit viel Wasser behandelt scheidet sich Manganhydroxyd ab und Schwefelsäure wird frei.

Formel siehe bei Darstellung des Manganhydroxyds Nr. 2.

2) Wird das Salz auf 160° erhitzt, so zerfällt es in schwefelsaures Manganoxydul, Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff.

$$2Mn^2(SO^4)^3 = 4MnSO^4 + 2SO^3 + O^2$$

Schwefelsaures Manganoxyd (Manganisulfat) — Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Schwefelsäure-anhydrid (Schwefeltrioxyd) — Sauerstoff

3) Mit schwefelsaurem Kalium, Natrium und Ammonium bildet das schwefelsaure Manganoxyd Doppelsalze, die sogenannten Manganalaune, die ganz analog dem Thonerdealaun zusammengesetzt sind, z. B.:

$$K^2SO^4 . Mn^2(SO^4)^3 . 24H^2O = \begin{matrix} SO^2\left\{\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\right. \\ SO^2\left\{\begin{matrix}OMn\\O\end{matrix}\right. \\ SO^2\left\{\begin{matrix}O\\OMn\end{matrix}\right. \\ SO^2\left\{\begin{matrix}O\\OK\end{matrix}\right. \end{matrix} + 24H^2O =$$

Schwefelsaures Manganoxyd-Kalium (Kaliummanganalaun)

$$K^2Mn^2(SO^4)^4 . 24H^2O.$$

Manganoxyduloxyd.

$$Mn^3O^4 = \begin{matrix} O'' = Mn^{IV} - O'' \\ | \\ O'' = Mn^{IV} - O'' \end{matrix} \!\!> Mn''$$

Molekulargewicht = 228,4.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Hausmannit.

Darstellung. Werden Manganoxydul, Manganoxyd oder Mangansuperoxyd oder deren Hydroxyde heftig geglüht, so nehmen die niedrigen Oxyde Sauerstoff auf (a), die höheren geben Sauerstoff ab (b) und Manganoxyduloxyd bleibt zurück.

a. $$6MnO + O^2 = 2Mn^3O^4$$

Manganoxydul — Sauerstoff — Manganoxyduloxyd

b. $$6MnO^2 = 2Mn^3O^4 + 2O^2$$

Mangansuperoxyd — Manganoxyduloxyd — Sauerstoff

Eigenschaften. 1) Das Manganoxyduloxyd ist ein braunes Pulver, das sich in höherer Temperatur nicht zersetzt. Mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt zerfällt es in salpetersaures Manganoxydul und Manganhyperoxyd.

$$Mn^3O^4 + 4HNO^3 = 2Mn(NO^3)^2 + MnO^2 + 2H^2O$$

Manganoxyduloxyd — Salpetersäure — Salpetersaures Manganoxydul (Manganonitrat) — Mangansuperoxyd — Wasser

2) In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst es sich als schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Manganoxyd.

$$Mn^3O^4 + 4H^2SO^4 = MnSO^4 + Mn^2(SO^4)^3 + 4H^2O$$

Manganoxyduloxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Schwefelsaures Manganoxyd (Manganisulfat) — Wasser

3) Mit Salzsäure erhitzt entwickelt sich Chlor und Manganchlorür geht in Lösung.

$$\underset{\text{Manganoxyduloxyd}}{Mn^3O^4} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{8\,HCl} = \underset{\substack{\text{Manganchlorür}\\\text{(Manganochlorid)}}}{3\,MnCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2}$$

Mangansuperoxyd.

$$MnO^2 = Mn^{IV}\begin{matrix}\diagup O''\\ \diagdown O''\end{matrix}$$

Molekulargewicht = 86,8.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Braunstein oder Pyrolusit.

Bildung und Darstellung. 1) Wird Manganoxydul mit chlorsaurem Kalium vorsichtig erhitzt, so bildet sich Mangansuperoxyd.

$$\underset{\text{Manganoxydul}}{3\,MnO} + \underset{\substack{\text{Chlorsaures}\\\text{Kalium}\\\text{(Kaliumchlorat)}}}{KClO^3} = \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{3\,MnO^2} + \underset{\substack{\text{Chlorkalium}\\\text{(Kaliumchlorid)}}}{KCl}$$

2) Beim vorsichtigen Erhitzen von Mangansuperhydroxyd entweicht Wasser und Mangansuperoxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Mangansuperhydroxyd}}{MnO(OH)^2} = \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

3) Beim schwachen Glühen von salpetersaurem Manganoxydul entweicht Stickstoffdioxyd und Mangansuperoxyd ist im Rückstand.

$$\underset{\substack{\text{Salpetersaures}\\\text{Manganoxydul}\\\text{(Manganonitrat)}}}{Mn(NO^3)^2} = \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO^2} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO^2}$$

Eigenschaften. 1) Der Braunstein stellt eisengraue, metallisch glänzende, strahlig krystallinische oder derbe Massen dar, welche einen grauschwarzen Strich auf Papier geben. Schwach geglüht verliert das Mangansuperoxyd Sauerstoff und wird zu Manganoxyd (a); bei starker Glühhitze verwandelt es sich in Manganoxyduloxyd (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Manganoxyd.*

b. *Formel siehe bei Darstellung von Manganoxyduloxyd b.*

2) Von Wasser, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Wird Mangansuperoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure bis 100° erwärmt, so wird Sauerstoff frei und schwefelsaures Manganoxyd gebildet (a). Wird die Erhitzung auf 200° gesteigert, so bildet sich unter Sauerstoffentwicklung schwefelsaures Manganoxydul (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Manganoxyd Nr. 2.*

b. *Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Manganoxydul Nr. 2 a.*

3) Mit Salzsäure erwärmt bildet sich zuerst Manganchlorid, das aber sogleich in Manganchlorür und Chlor zerfällt.

Formel siehe bei Darstellung von Chlor Nr. 1 a und b Seite 106.

4) Wird Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure und leicht oxydierbaren organischen Stoffen, wie Oxalsäure, Zucker etc. zusammengebracht, so wird schwefelsaures Manganoxydul gebildet unter Freiwerden von Sauerstoff, der die organischen Substanzen oxydiert, z. B. die Oxalsäure zu Kohlensäureanhydrid.

$$\underset{\substack{\text{Mangansuperoxyd}\\(86,8)}}{MnO^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Oxalsäure}\\(126)}}{C^2H^2O^4.2H^2O} =$$

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Manganoxydul}\\\text{(Manganosulfat)}}}{MnSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}\\(2.44)}}{2CO^2}$$

Oesterr. Pharmac. Manganum hyperoxydatum nativum.

Die grauschwarzen Stücke mit grauem Striche sind jenen mit braunem Striche vorzuziehen.

Wertbestimmung des käuflichen Braunsteins.

1) Man digeriert eine genau gewogene Menge fein gepulverten Braunsteins mit einer bestimmten Menge überschüssiger Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure. Ein Teil Oxalsäure wird dadurch zu Kohlensäureanhydrid und Wasser unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul (a). Man ermittelt hierauf die noch unzersetzte Oxalsäure, indem man die Flüssigkeit auf etwa 80° erwärmt und so lange auf Oxalsäure gestellte volumetrische übermangansaure Kaliumlösung zufliefsen läfst, bis die Flüssigkeit rötlich erscheint. Das übermangansaure Kalium oxydiert die Oxalsäure zu Kohlensäureanhydrid und Wasser und wird durch die Schwefelsäure in schwefelsaures Manganoxydul und saures schwefelsaures Kalium verwandelt (b). Aus der verbrauchten Menge übermangansaurer Kaliumlösung wird die durch das Mangansuperoxyd zersetzte Menge Oxalsäure berechnet und daraus die Menge Mangansuperoxyds.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Mangansuperoxyds Nr. 4.*

b. $$\underset{\substack{\text{Oxalsäure}\\(5.126)}}{5(C^2H^2O^4.2H^2O)} + \underset{\substack{\text{Uebermangansaures}\\\text{Kalium}\\\text{(Kaliumpermanganat)}\\(2.158,1)}}{2KMnO^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H^2SO^4} =$$

$2MnSO^4$	+	$2KHSO^4$	+	$10CO^2$	+	$18H^2O$
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

2 Moleküle übermangansaures Kalium (2.158,1 = 316,2) vermögen 5 Moleküle Oxalsäure (5.126 = 630) zu oxydieren. Löst man 6,3 gr ($^1/_{10}$ Aequivalent) Oxalsäure zu 1 Liter Flüssigkeit, so enthält jeder ccm 0,0063 gr Oxalsäure. Da 126 Teile Oxalsäure durch 86,8 Teile Mangansuperoxyd oxydiert werden (siehe Formel bei den Eigenschaften des Mangansuperoxyds Nr. 4), so werden obige 0,0063 gr Oxalsäure oxydiert durch:

$\overline{O}$ MnO^2 $\overline{O}$

126 : 86,8 = 0,0063 : x; x = 0,00434 gr Mangansuperoxyd.

1 ccm der $^1/_{10}$ Normal Oxalsäure entspricht also 0,00434 gr Mangansuperoxyd.

Die übermangansaure Kaliumlösung stellt man auf die Oxalsäurelösung, indem man etwa 4 gr übermangansaures Kalium zu 1 Liter löst und von dieser Lösung so lange zu 10 ccm der erwärmten und mit Schwefelsäure versetzten Lösung der Oxalsäure zusetzt, bis eine bleibende rote Färbung eintritt. Man verdünnt sodann die übermangansaure Kaliumlösung so, dafs gleiche Volumina dieser Lösung und der $^1/_{10}$ Oxalsäurelösung einander entsprechen.

Wird z. B. 1 gr Braunstein mit 200 ccm $^1/_{10}$ Normal Oxalsäurelösung und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und werden hierauf 20 ccm der $^1/_{10}$ Normal übermangansauren Kaliumlösung zur Titrierung der unzersetzten Menge Oxalsäure verwendet, so wurde die in 180 ccm enthaltene Menge Oxalsäure durch 1 gr Braunstein oxydiert. Jedes ccm der Oxalsäurelösung entspricht aber 0,00434 gr Mangansuperoxyd, 180 ccm daher 180 × 0,00434 = 0,7812 gr Mangansuperoxyd, entsprechend 78,12 Prozent.

2) Man bringt eine genau gewogene Menge fein gepulverten Braunsteins in das eine Kölbchen des für Bestimmung von Kohlensäure konstruierten Apparates von Rose, fügt Wasser und überschüssige Oxalsäure hinzu und bringt in das zweite Kölbchen konzentrierte Schwefelsäure, worauf man den Apparat samt Inhalt wiegt. Läfst man nun mittels Saugen Schwefelsäure zu dem Gemisch in das erste Kölbchen treten, so zersetzt diese die Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid entweicht. Wiegt man sodann den Apparat wiederum, so erfährt man aus der Differenz die Menge des entwichenen Kohlensäureanhydrids, woraus sich die Menge Mangansuperoxyds berechnen läfst.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Mangansuperoxyds Nr. 4.

2 Moleküle Kohlensäureanhydrid (= 2.44) entsprechen 1 Molekül Mangansuperoxyd (= 86,8). Wird z. B. 1 gr Braunstein in das

Kölbchen gebracht und beträgt der Gewichtsverlust des Apparates 0,8 gr, so enthielt der Braunstein 0,789 gr Mangansuperoxyd, entsprechend 78,9 Prozent, nach der Gleichung:

$$\underset{CO^2}{88} : \underset{MnO^2}{86{,}8} = \underset{CO^2}{0{,}8} : x; \quad x = 0{,}789 \text{ gr Mangansuperoxyd.}$$

3) Eine bestimmte Menge fein gepulverten Braunsteins bringe man in einem Kolben mit Wasser und konzentrierter Schwefelsäure zusammen, setze sogleich eine überschüssige Menge der $^1/_{10}$ Normal-schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniumlösung hinzu und erwärme. Das Mangansuperoxyd und die Schwefelsäure setzen sich in schwefelsaures Manganoxydul, Wasser und Sauerstoff um (a) und letzterer oxydiert einen Teil des schwefelsauren Eisenoxyduls des Doppelsalzes zu schwefelsaurem Eisenoxyd (b). Man verdünnt hierauf die Lösung und fügt so lange $^1/_{10}$ Normal übermangansaure Kaliumlösung hinzu, bis die Flüssigkeit bleibend rot wird. Das übermangansaure Kalium oxydiert das überschüssig vorhandene schwefelsaure Eisenoxydul zu schwefelsaurem Eisenoxyd, während zugleich schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Kalium entstehen (c). Aus der verbrauchten Menge der $^1/_{10}$ Normal übermangansauren Kaliumlösung wird die Menge des durch Mangansuperoxyd oxydierten Eisens und daraus die Menge Mangansuperoxyds berechnet.

a. *Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Manganoxydul Nr. 2 a.*

b. $4[Fe(NH^4)^2(SO^4)^2 . 6H^2O] + 2H^2SO^4 + O^2 =$

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium (Ammoniumferrosulfat) (4 . 392) + Schwefelsäure + Sauerstoff (2 . 16) =

$2Fe^2(SO^4)^3 + 4(NH^4)^2SO^4 + 26H^2O$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) + Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) + Wasser

c. $10[Fe(NH^4)^2(SO^4)^2 . 6H^2O] + 2KMnO^4 + 8H^2SO^4 =$

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium (Ammoniumferrosulfat) (10 . 392) + Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) (2 . 158,1) + Schwefelsäure =

$5Fe^2(SO^4)^3 + 10(NH^4)^2SO^4 + 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 68H^2O$

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) + Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) + Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) + Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) + Wasser

Die $^1/_{10}$ Normal schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniumlösung enthält in 1 Liter 39,2 gr des Salzes gelöst. 1 ccm dieser Lösung enthält daher 0,0392 gr des Salzes. Da 2 Moleküle schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium (= 2 . 392) 1 Atom Sauerstoff (= 16) zur Oxydation brauchen, so braucht 1 Molekül des ersteren (= 392) $^1/_2$ Atom Sauerstoff $\left(\frac{16}{2}\right)$ und 1 ccm obiger $^1/_{10}$ Normallösung entspricht

0,0008 gr Sauerstoff. Letztere entsprechen aber (siehe Formel bei Darstellung des schwefelsauren Manganoxyduls Nr. 2 a):

$$\overset{O}{32} : \overset{2MnO^2}{173{,}6} = \overset{O}{0{,}0008} : x; \quad x = 0{,}00434 \text{ gr Mangansuperoxyd.}$$

Die $^1/_{10}$ Normal übermangansaure Kaliumlösung enthält in 1 Liter 3,162 gr des Salzes gelöst. 2 Moleküle des übermangansauren Kaliums (2.158,1 = 316,2) vermögen 10 Moleküle schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium (10.392) zu oxydieren. 1 ccm der übermangansauren Kaliumlösung, welche 0,003162 gr des Salzes enthält, entspricht daher 0,0392 gr schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammonium, welche in 1 ccm dieser Lösung enthalten sind; es entsprechen daher gleiche Volumina beider Normallösungen einander.

Werden z. B. 0,5 gr Braunstein mit Wasser und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, sodann 100 ccm der $^1/_{10}$ Normal schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniumlösung zugefügt und erwärmt und hierauf nach Verdünnen mit Wasser 20 ccm der $^1/_{10}$ Normal übermangansauren Kaliumlösung zum Zurücktitrieren gebraucht, so wurden 80 ccm der ersteren Lösung durch den freigemachten Sauerstoff oxydiert. Jedes ccm der $^1/_{10}$ Normal schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniumlösung entspricht aber 0,00434 gr Mangansuperoxyd, demnach 80 ccm $80 \times 0{,}00434 = 0{,}3472$ gr Mangansuperoxyd, welche in 0,5 gr Braunstein enthalten; in 100 gr Braunstein sind daher $200 \times 0{,}3472 = 69{,}44$ gr Mangansuperoxyd enthalten.

4) Man erwärmt eine genau gewogene Menge Braunstein mit überschüssiger Salzsäure, wobei sich Chlor entwickelt (a), und leitet dasselbe in eine gut abgekühlte Lösung von Jodkalium, aus welchem durch das Chlor eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird (b). Die braune Flüssigkeit wird verdünnt, mit etwas Stärkelösung versetzt und hierauf so lange $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaure Natriumlösung zugefügt, bis die zuletzt blaue Farbe der Jodstärke vollständig verschwindet. Das unterschwefligsaure Natrium setzt sich mit dem Jod um in Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium (c). Aus der verbrauchten Menge der unterschwefligsauren Natriumlösung wird die Menge des Mangansuperoxyds berechnet.

$$\text{a.} \quad \underset{\substack{\text{Mangansuperoxyd}\\(86,8)}}{MnO^2} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoff-}\\\text{chlorid)}}}{4HCl} = \underset{\substack{\text{Manganchlorür}\\\text{(Manganochlorid)}}}{MnCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\substack{\text{Chlor}\\(2.35,5)}}{Cl^2}$$

$$\text{b.} \quad \underset{\substack{\text{Jodkalium}\\\text{(Kaliumjodid)}}}{2KJ} + \underset{\substack{\text{Chlor}\\(2.35,5)}}{Cl^2} = \underset{\substack{\text{Chlorkalium}\\\text{(Kaliumchlorid)}}}{2KCl} + \underset{\substack{\text{Jod}\\(2.127)}}{J^2}$$

c. $J^2 + 2(Na^2S^2O^3 . 5H^2O) = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O$

Jod (2.127) — Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat) (2.248) — Jodnatrium (Natriumjodid) — Tetrathionsaures Natrium (Natriumtetrathionat) — Wasser

2 Moleküle unterschwefligsaures Natrium vermögen 2 Atome Jod zu binden. Es entspricht daher 1 Molekül des ersteren (= 248) 1 Atom Jod (= 127). Die $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaure Natriumlösung enthält 24,8 gr des Salzes in 1 Liter gelöst; demnach enthält 1 ccm 0,0248 gr des Salzes und entspricht 0,0127 gr Jod. 1 Atom Jod wird durch 1 Atom Chlor (= 35,5) in Freiheit gesetzt und 1 Atom Chlor entspricht $^1/_2$ Molekül Mangansuperoxyd $\left(\frac{86,8}{2} = 43,4\right)$. Demnach entspricht 1 ccm der $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsauren Natriumlösung 0,00434 gr Mangansuperoxyd.

Läfst man z. B. das aus 0,5 gr Braunstein und Salzsäure freiwerdende Chlor in Jodkaliumlösung treten und braucht man zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 80 ccm der $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsauren Natriumlösung, so entspricht dieses $80 \times 0,00434 = 0,3472$ gr Mangansuperoxyd, welche in 0,5 gr Braunstein enthalten; in 100 gr des letzteren sind daher $200 \times 0,3472 = 69,44$ gr Mangansuperoxyd enthalten.

Mangansuperhydroxyd.

Es sind verschiedene Hydroxyde des Mangansuperoxyds bekannt.

1) Wird Manganhydroxyd mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so scheidet sich Mangansuperhydroxyd von der Zusammensetzung $MnO(OH)^2 = MnO^2 . H^2O$ als braunschwarzer Niederschlag aus (a). Auch beim Sieden einer Lösung von übermangansaurem Kalium mit Schwefelsäure erfolgt dieser Niederschlag (b).

a. $Mn^2O^2(OH)^2 + 2HNO^3 =$

Manganhydroxyd — Salpetersäure

$MnO(OH)^2 + Mn(NO^3)^2 + H^2O$

Mangansuperhydroxyd — Salpetersaures Manganoxydul (Manganonitrat) — Wasser

b. $8KMnO^4 + 6H^2SO^4 =$

Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Schwefelsäure

$6MnO(OH)^2 + 4K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 7O^2$

Mangansuperhydroxyd — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Sauerstoff

2) Wird die Lösung eines Manganoxydulsalzes mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalium oder Natrium versetzt, so scheidet

sich Mangansuperhydroxyd aus, welches die Zusammensetzung $Mn^2O^3(OH)^2 = 2MnO^2 . H^2O$ besitzt.

$$\underset{\text{Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)}}{2MnSO^4} + \underset{\text{Unterchlorigsaures Natrium (Natriumhypochlorit)}}{4NaClO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} =$$

$$\underset{\text{Mangansuperhydroxyd}}{Mn^2O^3(OH)^2} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)}}{2Na^2SO^4} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl^2}$$

Mangansäure.

H^2MnO^4.

Sie ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in ihren Salzen (Manganate).

Mangansaures Kalium (Kaliummanganat).

$$K^2MnO^4 = Mn''\begin{cases} O''-O''-K' \\ O''-O''-K' \end{cases} = MnO^2\begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$$

Bildung. 1) Beim Glühen von Mangansuperoxyd mit Kaliumhydroxyd entsteht Manganoxyd und mangansaures Kalium; der Rückstand wird mit Wasser behandelt und die grüne Lösung in luftverdünntem Raume zur Krystallisation gebracht.

$$\underset{\text{Mangan-superoxyd}}{3MnO^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Mangansaures Kalium (Kaliummanganat)}}{K^2MnO^4} + \underset{\text{Manganoxyd}}{Mn^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) Glüht man ein Gemenge von feingepulvertem Mangansuperoxyd, Kaliumhydroxyd und chlorsaurem Kalium gelinde, so wird mangansaures Kalium, Chlorkalium und Wasser gebildet. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung unter der Luftpumpe konzentriert.

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{3MnO^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} + \underset{\text{Chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat)}}{KClO^3} =$$

$$\underset{\text{Mangansaures Kalium (Kaliummanganat)}}{3K^2MnO^4} + \underset{\text{Chlorkalium (Kaliumchlorid)}}{KCl} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

3) Kocht man eine Lösung von übermangansaurem Kalium mit konzentrierter Kalilauge, so bildet sich mangansaures Kalium und Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff.

$$4KMnO^4 + 4KOH = 4K^2MnO^4 + 2H^2O + O^2$$

Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Kaliumhydroxyd — Mangansaures Kalium (Kaliummanganat) — Wasser — Sauerstoff

Eigenschaften. 1) Das mangansaure Kalium krystallisiert in dunkelgrünen Krystallen, die sich in Wasser mit grüner Farbe lösen. Die Lösung ändert an der Luft ihre Farbe in blau, violett und rot, indem sich übermangansaures Kalium bildet und Mangansuperhydroxyd sich ausscheidet. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen der Lösung des mangansauren Kaliums. Wegen dieser Farbenänderung wird das Salz auch mineralisches Chamäleon genannt.

$$3K^2MnO^4 + 3H^2O = 2KMnO^4 + MnO(OH)^2 + 4KOH$$

Mangansaures Kalium (Kaliummanganat) — Wasser — Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Mangansuperhydroxyd — Kaliumhydroxyd

2) Wird die Lösung des mangansauren Kaliums mit einer Säure versetzt, so wird Mangansuperhydroxyd ausgeschieden und übermangansaures Kalium, sowie ein Salz der betreffenden Säure gebildet.

$$3K^2MnO^4 + 2H^2SO^4 =$$

Mangansaures Kalium (Kaliummanganat) — Schwefelsäure

$$2KMnO^4 + MnO(OH)^2 + 2K^2SO^4 + H^2O$$

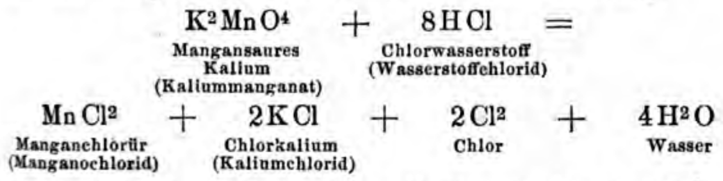
Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Mangansuperhydroxyd — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Wasser

3) Leitet man Chlor in die Lösung des mangansauren Kaliums, so wird übermangansaures Kalium und Chlorkalium gebildet.

$$2K^2MnO^4 + Cl^2 = 2KMnO^4 + 2KCl$$

Mangansaures Kalium (Kaliummanganat) — Chlor — Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

4) Beim Kochen der Lösung des Salzes mit Salzsäure entweicht Chlor und Manganchlorür und Chlorkalium ist in Lösung.



$$K^2MnO^4 + 8HCl =$$

Mangansaures Kalium (Kaliummanganat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$$MnCl^2 + 2KCl + 2Cl^2 + 4H^2O$$

Manganchlorür (Manganochlorid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Chlor — Wasser

5) Organische und oxydierbare Stoffe entfärben die Lösung des mangansauren Kaliums, indem es Sauerstoff verliert; so reduziert Schwefligsäureanhydrid dasselbe unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Kalium.

$$K^2MnO^4 + 2SO^2 = MnSO^4 + K^2SO^4$$

K^2MnO^4	+	$2SO^2$	=	$MnSO^4$	+	K^2SO^4
Mangansaures Kalium (Kaliummanganat)		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)		Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

Oesterr. Pharmac. Kalium manganicum crudum.

(Chamaeleon minerale. Manganas Potassae.)

Darstellung. 80 gr chlorsaures Kalium und 150 gr Kaliumhydroxyd werden in einem eisernen Tiegel zum Schmelzen gebracht und in die geschmolzene Masse 150 gr fein gepulverten Braunsteins unter beständigem Umrühren eingetragen. Nachdem man 1 Stunde mäfsig geglüht, bis die Masse zu schmelzen beginnt, wird die abgekühlte Masse aus dem Tiegel herausgenommen und grob gepulvert. Es bildet sich mangansaures Kalium, Chlorkalium und Wasser.

Formel siehe bei Darstellung von mangansaurem Kalium Nr. 2.

Prüfung. Es sei eine dunkelgrüne Masse, die sich im Wasser sehr leicht und gröfstenteils lösen soll; es darf nicht zu viel Mangansuperoxyd zugegen sein.

Uebermangansäureanhydrid.

Mn^2O^7.

Darstellung. Man trägt übermangansaures Kalium in abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure ein, wobei sich Uebermangansäureanhydrid abscheidet.

$2KMnO^4$	+	H^2SO^4	=	Mn^2O^7	+	K^2SO^4	+	H^2O
Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat)		Schwefelsäure		Uebermangan-säureanhydrid		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Wasser

Eigenschaften. Das Uebermangansäureanhydrid ist eine dunkelrotbraune Flüssigkeit, die sich sehr leicht zersetzt unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung einer niedrigeren Sauerstoffverbindung des Mangans (a). Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel; mit leicht entzündlichen Stoffen, wie Papier, Weingeist etc. zusammengebracht entzündet es dieselben. In Wasser löst es sich zu Uebermangansäure (b).

	Mn^2O^7	=	Mn^2O^3	+	$2O^2$
a.	Uebermangansäure-anhydrid		Manganoxyd		Sauerstoff

	Mn^2O^7	+	H^2O	=	$2HMnO^4$
b.	Uebermangansäure-anhydrid		Wasser		Uebermangansäure

Uebermangansäure (Permangansäure).

$HMnO^4 = MnO^3.OH.$

Sie ist nur in Lösung bekannt. Sie entsteht beim Kochen eines Manganoxydulsalzes mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure (a) oder beim

Zersetzen von übermangansaurem Baryum mit Schwefelsäure, wobei sich schwefelsaures Baryum abscheidet (b).

a. *Formel siehe bei Erkennung der Manganoxydulsalze Nr. 4.*

b. $Ba(MnO^4)^2 + H^2SO^4 = 2HMnO^4 + BaSO^4$

Uebermangansaures Baryum (Baryumpermanganat) — Schwefelsäure — Uebermangansäure — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)

Eigenschaften. Die Lösung der Uebermangansäure ist violettrot und zersetzt sich sehr leicht am Lichte oder beim Erhitzen, indem Sauerstoff entweicht und Mangansuperhydroxyd sich ausscheidet.

$4HMnO^4 + 2H^2O = 4MnO(OH)^2 + 3O^2$

Uebermangansäure — Wasser — Mangansuperhydroxyd — Sauerstoff

Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat).

$KMnO^4 = MnO^3.OK.$

Molekulargewicht = 157,8.

Bildung und Darstellung. 1) Leitet man in die Lösung des mangansauren Kaliums Kohlensäureanhydrid, so entsteht kohlensaures Kalium und übermangansaures Kalium, während Mangansuperhydroxyd sich ausscheidet (a). Die Lösung wird durch Asbest filtriert und zur Krystallisation verdampft. Auch beim Einleiten von Chlor in die Lösung des mangansauren Kaliums entsteht übermangansaures Kalium neben Chlorkalium (b).

a. $3K^2MnO^4 + 2CO^2 + H^2O =$

Mangansaures Kalium (Kaliummanganat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

$2KMnO^4 + 2K^2CO^3 + MnO(OH)^2$

Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Mangansuperhydroxyd

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des mangansauren Kaliums Nr. 3.*

2) Versetzt man die Lösung des mangansauren Kaliums mit einer Säure, so bildet sich übermangansaures Kalium, ein Salz der betreffenden Säure, und Mangansuperhydroxyd scheidet sich ab (a). Auch wenn man die Lösung des mangansauren Kaliums an der Luft stehen läſst oder kocht, wird übermangansaures Kalium gebildet unter Abscheidung von Mangansuperhydroxyd (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des mangansauren Kaliums Nr. 2.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 1.*

Eigenschaften. 1) Das übermangansaure Kalium bildet nahezu schwarze, metallglänzende, rhombische Prismen, die sich in Wasser mit violettroter Farbe lösen. Gelinde erhitzt entweicht Sauer-

stoff und es bleibt ein Gemenge von Mangansuperoxyd und mangansaurem Kalium zurück (a). Bis zum Glühen erhitzt entweicht Sauerstoff und Mangansuperoxydkali ist im Rückstand (b).

a. $2KMnO^4 = K^2MnO^4 + MnO^2 + O^2$

Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Mangansaures Kalium (Kaliummanganat) — Mangansuperoxyd — Sauerstoff

b. $4KMnO^4 = 2[(MnO^2)^2.K^2O] + 3O^2$

Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Mangansuperoxydkali — Sauerstoff

2) Wird eine Lösung von übermangansaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd gekocht, so entweicht Sauerstoff und mangansaures Kalium ist in Lösung.

Formel siehe bei Darstellung von mangansaurem Kalium Nr. 3.

3) Die Lösung des übermangansauren Kaliums zersetzt sich sehr leicht, indem Sauerstoff frei wird und Mangansuperhydroxyd sich ausscheidet.

$4KMnO^4 + 6H^2O = 4MnO(OH)^2 + 4KOH + 3O^2$

Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Wasser — Mangansuperhydroxyd — Kaliumhydroxyd — Sauerstoff

4) Das übermangansaure Kalium gibt sehr leicht Sauerstoff an andere oxydierbare anorganische oder organische Körper ab. Findet die Oxydation bei Abwesenheit einer Mineralsäure statt, so geben 2 Moleküle des Salzes 3 Atome Sauerstoff ab und es scheidet sich eine braune Verbindung von der Zusammensetzung $KH^3Mn^4O^{10}$ ab (a). Ist freie Säure zugegen, so findet diese Abscheidung nicht statt, sondern es bildet sich ein entsprechendes Salz des Mangans und Kaliums. So wird eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei Gegenwart von freier Schwefelsäure durch übermangansaures Kalium in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt und schwefelsaures Manganoxydul und saures schwefelsaures Kalium gebildet (b); Oxalsäure wird dadurch in Kohlensäureanhydrid und Wasser zerlegt (c). Leitet man in die Auflösung des übermangansauren Kaliums Schwefligsäureanhydrid, so entsteht schwefelsaures Manganoxydul, saures schwefelsaures Kalium und freie Schwefelsäure (d).

a. $3C^2H^5.OH + 4KMnO^4 =$

Aethylalkohol — Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat)

$3KC^2H^3O^2 + 3H^2O + KH^3Mn^4O^{10}$

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) — Wasser — Braune Ausscheidung

b. *Formel siehe bei Prüfung von Ferrum pulveratum Nr. 5 b Seite 596.*

c. *Formel siehe bei der Wertbestimmung des Braunsteins Nr. 1 b.*

d. $2KMnO^4$ + $5SO^2$ + $5H^2O$ =
Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser

$2MnSO^4$ + $2KHSO^4$ + H^2SO^4 + $3H^2O$
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Schwefelsäure — Wasser

5) Wird übermangansaures Kalium in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt, so entwickelt es Sauerstoff unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Kalium unter Abscheidung von Mangansuperhydroxyd.

$8KMnO^4$ + $6H^2SO^4$ =
Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Schwefelsäure

$2MnSO^4$ + $4K^2SO^4$ + $6MnO(OH)^2$ + $7O^2$
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Mangansuperhydroxyd — Sauerstoff

6) Erhitzt man übermangansaures Kalium mit Salzsäure, so wird Chlor entwickelt und Manganchlorür, Chlorkalium und Wasser gebildet.

$2KMnO^4$ + $16HCl$ =
Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$5Cl^2$ + $2KCl$ + $2MnCl^2$ + $8H^2O$
Chlor — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Manganchlorür (Manganochlorid) — Wasser

7) Trägt man übermangansaures Kalium in abgekühlte, konzentrierte Schwefelsäure ein, so scheidet sich nach einigem Stehen Uebermangansäure ab unter Bildung von schwefelsaurem Kalium und Wasser.
Formel siehe bei Darstellung von Uebermangansäureanhydrid.

Oesterr. Pharmac. Kalium hypermanganicum.

(Permanganas Potassae seu potassicus.)

Darstellung. 100 gr rohes grob zerstossenes mangansaures Kalium trage man in 1000 gr siedendes, gemeines Wasser ein und leite durch die siedende Lösung unter zeitweisem Ersatz des verdunstenden Wassers einen Strom Kohlensäure, bis eine herausgenommene Probe auf weifsem Fliefspapier von einem roten und nicht mehr grünen Saum umgeben ist. Die gesättigt purpurn gefärbte Lösung giefse man vom Bodensatz ab, filtriere durch Asbest und verdunste im Wasserbade bis zur Krystallbildung. Die erhaltenen Krystalle trockne man auf nicht glasierten Thonplatten in dünnen Schichten ausgebreitet und bewahre sie in einem mit Glasstopfen verschliefsbaren Glase auf.

Beim Kochen des mangansauren Kaliums mit Wasser wird übermangansaures Kalium und Kaliumhydroxyd gebildet (a). Da aber Kaliumhydroxyd das übermangansaure Kalium unter Sauerstoffentwicklung wieder in mangansaures Kalium verwandelt (b), so leitet man Kohlensäureanhydrid ein, welches das mangan-

saure Kalium in übermangansaures Kalium unter Bildung von kohlensaurem Kalium und Ausscheidung von Mangansuperhydroxyd verwandelt (c).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des mangansauren Kaliums Nr. 1.*

b. *Formel siehe bei Darstellung des mangansauren Kaliums Nr. 3.*

c. *Formel siehe bei Darstellung von übermangansaurem Kalium Nr. 1 a.*

Prüfung. 1) Die prismatischen, tief dunkelrot gefärbten, metallisch glänzenden Krystalle von schwach zusammenziehendem Geschmacke lösen sich in 15 Teilen Wasser. Die Farbe der sehr verdünnten Lösung ist anfangs purpurrot, wird auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure in rot verwandelt und zuletzt wird die Flüssigkeit farblos unter Abscheidung eines rotbraunen Bodensatzes, indem schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Kalium in Lösung ist, Sauerstoff entweicht und Mangansuperhydroxyd sich ausscheidet.

Formel siehe bei den Eigenschaften des übermangansauren Kaliums Nr. 5.

2) Die Krystalle geben, mit Kaliumhydroxydlösung erwärmt, eine grüne Flüssigkeit, indem sich mangansaures Kalium unter Freiwerden von Sauerstoff bildet.

Formel siehe bei Darstellung des mangansauren Kaliums Nr. 3.

3) Durch organische Substanzen und durch das Licht erleiden die Krystalle eine Zersetzung, indem sie reduziert werden.

Formeln siehe bei den Eigenschaften des übermangansauren Kaliums Nr. 4 a und c.

Mangan und Chlor.

Manganchlorür	$Mn Cl^2$
Manganchlorid	$Mn^2 Cl^6$
Mangantetrachlorid	$Mn Cl^4$.

Manganchlorür (Manganochlorid).

$Mn Cl^2$.

Molekulargewicht = 125,8.

Darstellung. 1) Wasserfrei erhält man es, indem man über erhitztes kohlensaures Manganoxydul trocknes Chlorwasserstoffgas leitet (a) oder indem man Mangansuperoxyd mit Chlorammonium erhitzt (b).

a. $Mn CO^3 + 2 HCl = Mn Cl^2 + H^2O + CO^2$

Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Manganchlorür (Manganochlorid) — Wasser — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $2 Mn O^2 + 4 NH^4 Cl =$

Mangansuperoxyd — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

$2 Mn Cl^2 + 4 NH^3 + 2 H^2O + O^2$

Manganchlorür (Manganochlorid) — Ammoniak — Wasser — Sauerstoff

2) Mit 4 Molekülen Krystallwasser krystallisiert wird es erhalten durch Auflösen der Manganoxyde oder des kohlensauren Manganoxyduls in Salzsäure und Konzentrieren der Lösung. Löst

man Mangansuperoxyd (Braunstein) in Salzsäure, so entwickelt sich Chlor und Manganchlorür ist gelöst (a). Da der Braunstein meist Eisenoxyd enthält, so wird auch Eisenchlorid gelöst (b). Um letzteres zu entfernen, dampft man die Lösung zur Verjagung der überschüssigen Säure ein, verdünnt mit Wasser und digeriert die Lösung mit kohlensaurem Manganoxydul, welches man erhält, indem man einen Teil der Lösung mit kohlensaurem Natrium fällt (c). Das Eisenchlorid wird durch das kohlensaure Manganoxydul als Eisenhydroxyd gefällt, Kohlensäureanhydrid entweicht und Manganchlorür löst sich auf (d). Die filtrierte Lösung wird zur Krystallisation verdampft.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Chlor Nr. 1 a und b Seite 106.*

b. $Fe^2O^3 + 6HCl = Fe^2Cl^6 + 3H^2O$

Eisenoxyd; Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid); Eisenchlorid (Ferrichlorid); Wasser

c. $MnCl^2 + Na^2CO^3 = MnCO^3 + 2NaCl$

Manganchlorür (Manganochlorid); Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat); Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat); Chlornatrium (Natriumchlorid)

d. $Fe^2Cl^6 + 3MnCO^3 + 3H^2O =$

Eisenchlorid (Ferrichlorid); Kohlensaures Manganoxydul (Manganocarbonat); Wasser

$Fe^2(OH)^6 + 3MnCl^2 + 3CO^2$

Eisenhydroxyd; Manganchlorür (Manganochlorid); Kohlensäureanhydrid (Kohlendiodyd)

Eigenschaften. 1) Das wasserfreie Manganchlorür stellt eine blättrig krystallinische, hellrote Masse dar, die an der Luft zerfließt. Das krystallisierte Salz bildet blaßrote, durchsichtige Tafeln, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren. Beim Glühen entweicht Chlor und Manganoxyduloxyd bleibt zurück, indem Sauerstoff aufgenommen wird.

$$3(MnCl^2 . 4H^2O) + 2O^2 = 12H^2O + 3Cl^2 + Mn^3O^4$$

Manganchlorür (Manganochlorid); Sauerstoff; Wasser; Chlor; Manganoxyduloxyd

2) Mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle und mit Chlorammonium bildet es lösliche Doppelsalze, z. B. Ammonium-Manganchlorür (Manganammoniumchlorid) $MnCl^2 . 2NH^4Cl$.

Manganchlorid (Manganichlorid).

$$Mn^2Cl^6 = Mn^{VI}Cl^6.$$

Es ist nur in wässeriger Lösung bekannt.

Bildung. Wird Manganoxyd oder Manganhydroxyd in kalter

Salzsäure gelöst, so erhält man eine braune Lösung, welche Manganchlorid enthält.

Mn^2O^3	+	$6HCl$	=	Mn^2Cl^6	+	$3H^2O$
Manganoxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Manganchlorid (Manganichlorid)		Wasser

Eigenschaften. Beim Erwärmen der Lösung zerlegt sich das Manganchlorid sogleich in Manganchlorür und freies Chlor.

Mn^2Cl^6	=	$2MnCl^2$	+	Cl^2
Manganchlorid (Manganichlorid)		Manganchlorür (Manganochlorid)		Chlor

Mangantetrachlorid.

$MnCl^4$.

Es ist nur in Lösung bekannt.

Bildung. Behandelt man Mangansuperoxyd mit kalter Salzsäure, so bildet sich zuerst Mangantetroxyd (a), das aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in Manganchlorür und Chlor zerfällt (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Chlor Nr. 1 a Seite 106.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 1 b.*

Mangan und Schwefel.

Mangansulfür MnS
Mangansulfid MnS^2.

Mangansulfür (Manganosulfid).

MnS.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Manganglanz oder Manganblende.

Darstellung. 1) Wird Mangansuperoxyd mit überschüssigem Schwefel stark geglüht, so entweicht Schwefligsäureanhydrid und Mangansulfür bleibt zurück.

MnO^2	+	S^2	=	MnS	+	SO^2
Mangansuperoxyd		Schwefel		Mangansulfür (Manganosulfid)		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)

2) Wasserhaltig wird es aus Manganoxydulsalzen durch Schwefelammonium niedergeschlagen.

Formel siehe bei Erkennung der Manganoxydulsalze Nr. 1.

Eigenschaften. Das wasserfreie Mangansulfür stellt ein dunkelgrünes Pulver dar, das beim Erhitzen schmilzt; wasserhaltig wird es als fleischfarbener Niederschlag gefällt, der in feuchtem Zu-

stande sich rasch oxydiert zu Manganhydroxyd unter Abscheidung von Schwefel.

$4MnS$	$+$	$3O^2$	$+$	$2H^2O$	$=$	$2Mn^2O^2(OH)^2$	$+$	$2S^2$
Mangansulfür (Manganosulfid)		Sauerstoff		Wasser		Manganhydroxyd		Schwefel

Mangansulfid (Manganisulfid).

MnS^2.

Es findet sich in der Natur als Hauerit und wird erhalten, indem man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit Mehrfach Schwefelkalium in einer verschlossenen Röhre auf 160 bis 180° erhitzt. Es stellt ein rotes, amorphes Pulver dar.

$MnSO^4$	$+$	K^2S^2	$=$	K^2SO^4	$+$	MnS^2
Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat)		Zweifach Schwefelkalium (Kaliumdisulfid)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Mangansulfid (Manganisulfid)

Nickel. Ni.

Atomgewicht = 58,8; vierwertig.

Vorkommen. Das Nickel kommt meist mit Kobalt zusammen vor. Es findet sich mit Schwefel verbunden als Haarkies, mit Arsen als Kupfernickel oder Arsennickel und Weifsnickelerz, mit Arsen und Schwefel verbunden als Nickelglanz, mit Schwefel und Antimon als Nickelantimonglanz, als arsensaures Nickel im Nickelocker etc.

Darstellung. Rein wird es erhalten durch Reduktion des Nickeloxyduls im Wasserstoffgasstrome (a) oder durch Glühen desselben mit Kohle oder durch Glühen von oxalsaurem Nickeloxydul (b).

a.	NiO	$+$	H^2	$=$	Ni	$+$	H^2O
	Nickeloxydul		Wasserstoff		Nickel		Wasser

b.	NiC^2O^4	$=$	Ni	$+$	$2CO^2$
	Oxalsaures Nickeloxydul (Nickeloxalat)		Nickel		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Eigenschaften. Das Nickel ist ein silberweifses, glänzendes, sehr hartes, dehnbares Metall, das sich an der Luft nicht verändert. In Salzsäure löst es sich als Nickelchlorür unter Wasserstoffentwicklung (a), ebenso in verdünnter Schwefelsäure als schwefelsaures Nickeloxydul (b). In Salpetersäure löst es sich unter Freiwerden von Stickstoffoxyd als salpetersaures Nickeloxydul (c).

a.	Ni	$+$	$2HCl$	$=$	$NiCl^2$	$+$	H^2
	Nickel		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Nickelchlorür		Wasserstoff

b. $Ni + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2$
Nickel — Schwefelsäure — Schwefelsaures Nickeloxydul (Nickelsulfat) — Wasserstoff

c. $3Ni + 8HNO_3 = 3Ni(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$
Nickel — Salpetersäure — Salpetersaures Nickeloxydul (Nickelnitrat) — Wasser — Stickoxyd

$2NO + O_2 = 2NO_2$
Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

Sauerstoffverbindungen des Nickels.

Nickeloxydul	NiO
Nickelhydroxydul	$Ni(OH)_2$
Nickeloxyd	Ni_2O_3
Nickelhydroxyd	$Ni_2(OH)_6$.

Nickeloxydul.

NiO.

Molekulargewicht = 74,8.

Darstellung. Wird basisch kohlensaures Nickeloxydul geglüht, so entweicht Wasser und Kohlensäureanhydrid und Nickeloxydul bleibt zurück.

$$2NiCO_3 . 3Ni(OH)_2 . H_2O = 5NiO + 2CO_2 + 4H_2O$$
Basisch kohlensaures Nickeloxydul (Basisches Nickelcarbonat) — Nickeloxydul — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

Eigenschaften. 1) Das Nickeloxydul stellt ein olivengrünes Pulver dar, das in Salzsäure zu Nickelchlorür, in Schwefelsäure zu schwefelsaurem Nickeloxydul löslich ist.

$$NiO + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2O$$
Nickeloxydul — Schwefelsäure — Schwefelsaures Nickeloxydul (Nickelsulfat) — Wasser

2) Durch Wasserstoff und Kohlenoxyd wird es zu metallischem Nickel reduziert.

$$NiO + CO = Ni + CO_2$$
Nickeloxydul — Kohlenoxyd — Nickel — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Nickelhydroxydul.

$$Ni(OH)_2 = Ni'' \langle {O''-H' \atop O''-H'}$$

Molekulargewicht = 92,8.

Darstellung. Wird die Lösung eines Nickeloxydulsalzes mit

Kali- oder Natronlauge versetzt, so scheidet sich Nickelhydroxydul ab.

$NiSO^4$	+	$2NaOH$	=	$Ni(OH)^2$	+	Na^2SO^4
Schwefelsaures Nickeloxydul (Nickelsulfat)		Natriumhydroxyd		Nickelhydroxydul		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Eigenschaften. Das Nickelhydroxydul ist ein apfelgrünes Pulver, das sich in Ammoniak löst. Beim Glühen entweicht Wasser und Nickeloxydul bleibt zurück.

$Ni(OH)^2$	=	NiO	+	H^2O
Nickelhydroxydul		Nickeloxydul		Wasser

Nickeloxydulsalze.

Das Nickel erscheint in den Nickeloxydulsalzen zweiwertig, wie das Eisen in den Eisenoxydulsalzen (siehe Seite 606).

Erkennung. 1) Die Nickeloxydulsalze sind in wasserhaltigem Zustande grün, in wasserfreiem meist gelb. Die Lösungen derselben sind smaragdgrün und reagieren sauer.

2) Nickeloxydulsalze werden aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen. Aus neutralen Lösungen schlägt Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von essigsaurem Natrium schwarzes Schwefelnickel nieder, indem die freiwerdende Säure das essigsaure Natrium zersetzt und Essigsäure frei macht.

$NiSO^4$	+	H^2S	+	$2NaC^2H^3O^2$	=
Schwefelsaures Nickeloxydul (Nickelsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Essigsaures Natrium (Natriumacetat)	
NiS	+	Na^2SO^4	+	$2C^2H^4O^2$	
Schwefelnickel (Nickelsulfid)		Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)		Essigsäure	

3) Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelnickel.

$NiSO^4$	+	$2(NH^4)SH$	=		
Schwefelsaures Nickeloxydul (Nickelsulfat)		Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)			
NiS	+	$(NH^4)^2SO^4$	+	H^2S	
Schwefelnickel (Nickelsulfid)		Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	

4) Kali- und Natronlauge erzeugen einen hellgrünen Niederschlag von Nickelhydroxydul, der in kohlensaurem Ammonium mit grünlichblauer Farbe sich löst.

Formel siehe bei Darstellung von Nickelhydroxydul.

5) Ammoniak erzeugt in sauren Lösungen der Nickeloxydulsalze keinen Niederschlag, in neutralen nur eine grünliche Trübung, die sich im Ueberschusse von Ammoniak mit blauer Farbe löst.

6) Cyankalium erzeugt einen apfelgrünen Niederschlag von Cyannickel (a), der sich im Ueberschusse von Cyankalium als Cyannickelkalium auflöst (b). Aus dieser Lösung scheidet verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure das Cyannickel wieder aus unter Entwicklung von Cyanwasserstoff (c).

a. $Ni(NO^3)^2 + 2K(CN) = Ni(CN)^2 + 2KNO^3$

Salpetersaures Nickeloxydul (Nickelnitrat) + Cyankalium (Kaliumcyanid) = Cyannickel (Nickelcyanid) + Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

b. $Ni(CN)^2 + 2K(CN) = Ni(CN)^2.2K(CN)$

Cyannickel (Nickelcyanid) + Cyankalium (Kaliumcyanid) = Cyannickelkalium (Kaliumnickelcyanid)

c. $Ni(CN)^2.2K(CN) + 2HCl =$

Cyannickelkalium (Kaliumnickelcyanid) + Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) =

$Ni(CN)^2 + 2KCl + 2H(CN)$

Cyannickel (Nickelcyanid) + Chlorkalium (Kaliumchlorid) + Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

7) Die Nickeloxydulsalze färben das Phosphorsalzglas in der äufseren Lötrohrflamme rötlich, beim Erkalten rötlichgelb werdend; das Boraxglas färben sie heifs violett, erkaltet rotbraun. In der inneren Lötrohrflamme wird das Boraxglas dadurch grau und trübe.

Wichtigere Nickeloxydulsalze.

Schwefelsaures Nickeloxydul (Nickelsulfat).

$$NiSO^4.7H^2O = S''\left\langle\begin{matrix}O''-O'' \\ O''-O''\end{matrix}\right\rangle Ni'' + 7H^2O =$$

$$SO^2\left\{\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\}Ni + 7H^2O$$

Molekulargewicht = 280,8.

Darstellung. Man löst Nickel in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, wobei sich schwefelsaures Nickeloxydul bildet und Stickoxyd frei wird.

$3Ni + 3H^2SO^4 + 2HNO^3 =$

Nickel + Schwefelsäure + Salpetersäure =

$3NiSO^4 + 4H^2O + 2NO$

Schwefelsaures Nickeloxydul (Nickelsulfat) + Wasser + Stickoxyd

$2NO + O^2 = 2NO^2$

Stickoxyd + Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd

Salpetersaures Nickeloxydul (Nickelnitrat).

$$Ni(NO^3)^2.6H^2O = \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>N^v-O''\!\!\!\diagdown \; \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\!\!>N^v-O''\!\!\!\diagup\; Ni'' + 6H^2O =$$

$$\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Ni + 6H^2O$$

Molekulargewicht = 290,8.

Darstellung. Man löst basisch kohlensaures Nickeloxydul in Salpetersäure und verdampft zur Krystallisation.

$$\underset{\text{Basisch kohlensaures Nickeloxydul (Basisches Nickelcarbonat)}}{2NiCO^3.3Ni(OH)^2.H^2O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{10HNO^3} =$$

$$\underset{\text{Salpetersaures Nickeloxydul (Nickelnitrat)}}{5Ni(NO^3)^2} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{2CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{9H^2O}$$

Eigenschaften. Das salpetersaure Nickeloxydul stellt smaragdgrüne, rhombische Prismen dar, die an der Luft zerfließsen und in Weingeist löslich sind. Beim Glühen entsteht Nickeloxyd (a), das bei stärkerem Glühen sich in Nickeloxydul verwandelt (b).

a. $$4[\underset{\text{Salpetersaures Nickeloxydul (Nickelnitrat)}}{Ni(NO^3)^2.6H^2O}] = \underset{\text{Nickeloxyd}}{2Ni^2O^3} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{8NO^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} + \underset{\text{Wasser}}{24H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Nickeloxyd}}{2Ni^2O^3} = \underset{\text{Nickeloxydul}}{4NiO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

Basisch kohlensaures Nickeloxydul (Basisches Nickelcarbonat).

$$2NiCO^3.3Ni(OH)^2.H^2O = 2CO\Big\}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}Ni + 3Ni\Big\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + H^2O$$

Darstellung. Versetzt man die Lösung eines Nickeloxydulsalzes mit kohlensaurem Natrium, so scheidet sich basisch kohlensaures Nickeloxydul aus.

$$\underset{\text{Salpetersaures Nickeloxydul (Nickelnitrat)}}{5Ni(NO^3)^2} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)}}{5Na^2CO^3} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} =$$

$$\underset{\text{Basisch kohlensaures Nickeloxydul (Basisches Nickelcarbonat)}}{2NiCO^3.3Ni(OH)^2.H^2O} + \underset{\text{Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)}}{10NaNO^3} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{3CO^2}$$

Eigenschaften. Das basisch kohlensaure Nickeloxydul ist ein apfelgrünes Pulver, das von kohlensaurem Ammonium mit hell-

blauer Farbe gelöst wird. Beim gelinden Glühen desselben an der Luft entweicht Kohlensäureanhydrid und Wasser und Nickeloxyd bleibt zurück, indem Sauerstoff aufgenommen wird.

$$4[2NiCO^3 . 3Ni(OH)^2 . H^2O] + 5O^2 =$$

Basisch kohlensaures Nickeloxydul (Basisches Nickelcarbonat) — Sauerstoff

$$10Ni^2O^3 + 8CO^2 + 16H^2O$$

Nickeloxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

Nickeloxyd.

$$Ni^2O^3 = \begin{matrix} Ni^{IV} \diagup O'' \\ | \quad \rangle O'' \\ Ni^{IV} \diagdown O'' \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 165,6.

Darstellung. Wird basisch kohlensaures Nickeloxydul bei Luftzutritt gelinde geglüht, so entweicht Kohlensäureanhydrid und Wasser und Nickeloxyd bleibt zurück.

Formel siehe bei den Eigenschaften des basisch kohlensauren Nickeloxyduls.

Eigenschaften. 1) Das Nickeloxyd ist ein schwarzes Pulver, das beim starken Glühen in Nickeloxydul und Sauerstoff zerfällt.

Formel siehe bei den Eigenschaften des salpetersauren Nickeloxyduls b.

2) In Salzsäure löst es sich unter Chlorentwicklung zu Nickelchlorür (a), in Salpetersäure und Schwefelsäure zu Nickeloxydulsalzen unter Freiwerden von Sauerstoff (b).

a. $$Ni^2O^3 + 6HCl = 2NiCl^2 + Cl^2 + 3H^2O$$

Nickeloxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Nickelchlorür — Chlor — Wasser

b. $$2Ni^2O^3 + 4H^2SO^4 = 4NiSO^4 + 4H^2O + O^2$$

Nickeloxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Nickeloxydul (Nickelsulfat) — Wasser — Sauerstoff

Nickelhydroxyd.

$$Ni^2(OH)^6 = \begin{matrix} Ni^{IV} \begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \\ O''-H' \end{cases} \\ | \\ Ni^{IV} \begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \\ O''-H' \end{cases} \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 219,6.

Darstellung. Leitet man Chlorgas in Wasser, in welchem

sich Nickelhydroxydul suspendiert befindet, so löst sich Nickelchlorür auf und Nickelhydroxyd scheidet sich als schwarzes Pulver ab.

$$\underset{\text{Nickelhydroxydul}}{3Ni(OH)^2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} = \underset{\text{Nickelchlorür}}{NiCl^2} + \underset{\text{Nickelhydroxyd}}{Ni^2(OH)^6}$$

Nickel und Chlor.

Nickelchlorür.

$$NiCl^2.6H^2O = Ni''\begin{cases}Cl'\\Cl'\end{cases} + 6H^2O$$

Molekulargewicht = 237,8.

Darstellung. 1) Man löst basisch kohlensaures Nickeloxydul in Salzsäure. Beim Verdampfen der Lösung erhält man kleine grüne Krystalle von Nickelchlorür.

$$\underset{\substack{\text{Basisch kohlensaures Nickeloxydul}\\\text{(Basisches Nickelcarbonat)}}}{2NiCO^3.3Ni(OH)^2.H^2O} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{10HCl} =$$

$$\underset{\text{Nickelchlorür}}{5NiCl^2} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{2CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{9H^2O}$$

2) Man löst metallisches Nickel in Salpetersalzsäure (Königswasser). Es löst sich Nickelchlorür und Stickoxyd wird frei.

$$\underset{\text{Nickel}}{3Ni} + \underset{\text{Salpetersalzsäure}}{(2HNO^3 + 6HCl)} =$$

$$\underset{\text{Nickelchlorür}}{3NiCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO}$$

$$\underset{\substack{\text{Sauerstoff}\\\text{der Luft}}}{O^2} — \underset{\substack{\text{Stickstoff-}\\\text{dioxyd}}}{2NO^2}$$

Kobalt. Co.

Atomgewicht = 59; vierwertig.

Vorkommen. Das Kobalt findet sich fast immer mit Nickel zusammen. In Verbindung mit Schwefel kommt es als Kobaltkies, mit Arsen als Speiskobalt, mit Schwefel und Arsen als Kobaltglanz, mit Arsensäure verbunden als Kobaltblüthe vor.

Darstellung. Reines Kobalt erhält man beim Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul; es zerfällt dieses dabei in metallisches Kobalt und Kohlensäureanhydrid (a). Auch durch Erhitzen von

Kobaltoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas wird Kobalt erhalten und Wasserdampf entweicht (b).

a.	$Co\,C^2O^4$ Oxalsaures Kobaltoxydul (Kobaltoxalat)	= Co Kobalt	+	$2\,CO^2$ Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b.	$Co\,O$ Kobaltoxydul	+	H^2 Wasserstoff	=	Co Kobalt	+	H^2O Wasser

Eigenschaften. 1) Das Kobalt ist ein weifses, glänzendes, sehr dehnbares Metall, das sich in kompaktem Zustande an der Luft nicht verändert, beim Erhitzen an der Luft aber sich mit einer Schichte von Kobaltoxyd überzieht.

$$\underset{\text{Kobalt}}{4\,Co} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O^2} = \underset{\text{Kobaltoxyd}}{2\,Co^2O^3}$$

2) Gegen Säuren verhält sich das Kobalt ganz analog dem Nickel.

Sauerstoffverbindungen des Kobalts.

Kobaltoxydul	$Co\,O$
Kobalthydroxydul	$Co(O\,H)^2$
Kobaltoxyd	Co^2O^3
Kobalthydroxyd	$Co^2(O\,H)^6$
Kobaltoxyduloxyd	$Co^3\,O^4$.

Kobaltoxydul.

$Co\,O$.

Molekulargewicht = 75.

Darstellung. Wird basisch kohlensaures Kobaltoxydul bei Luftabschlufs gelinde geglüht, so entweicht Kohlensäureanhydrid und Wasser und ein grünliches Pulver von Kobaltoxydul bleibt zurück.

Formel ganz analog wie bei Darstellung von Nickeloxydul Seite 670.

Kobalthydroxydul.

$$Co(O\,H)^2 = Co''\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \end{cases} = Co\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Molekulargewicht = 93.

Darstellung. Versetzt man eine Auflösung eines Kobaltoxydulsalzes mit überschüssigem Kalium- oder Natriumhydroxyd, so scheidet sich ein blauer Niederschlag von basischem Salz aus (a), das sich beim Kochen mit Hilfe von Alkalihydroxyd in rosenrotes Kobalthydroxydul verwandelt (b).

a. $5\,CoSO^4 + 6\,NaOH = 2\,CoSO^4 . 3\,Co(OH)^2 + 3\,Na^2SO^4$

Schwefelsaures Kobaltoxydul (Kobaltosulfat) | Natriumhydroxyd | Basisch schwefelsaures Kobaltoxydul (Basisches Kobaltosulfat) | Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b. $2\,CoSO^4 . 3\,Co(OH)^2 + 4\,NaOH = 5\,Co(OH)^2 + 2\,Na^2SO^4$

Basisch schwefelsaures Kobaltoxydul (Basisches Kobaltosulfat) | Natriumhydroxyd | Kobaltoxydul | Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Kobaltoxydulsalze.

In den Kobaltoxydulsalzen erscheint das Kobalt zweiwertig, gerade wie das Eisen in den Eisenoxydulsalzen (siehe Seite 606).

Erkennung. 1) Die Kobaltoxydulsalze sind wasserfrei meist blau, wasserhaltig rosarot. Mit Phosphorsalz oder Borax vor dem Lötrohre erhitzt, geben sie ein blaues Glas.

2) Gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verhalten sich die Kobaltoxydulsalze wie die Nickeloxydulsalze (siehe Seite 671).

3) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen blaue basische Kobaltoxydulsalze, die sich beim Kochen in rosenrotes Kobalthydroxydul verwandeln.

Formeln siehe bei Darstellung von Kobalthydroxydul a und b.

4) Ammoniak erzeugt in neutralen Lösungen von Kobaltoxydulsalzen einen Niederschlag von basischem Kobaltoxydulsalz, das in überschüssigem Ammoniak mit rötlichbrauner Farbe gelöst wird. In sauren oder Ammoniaksalze enthaltenden Lösungen erzeugt Ammoniak nur eine rote Färbung, die bald in braun übergeht.

5) Cyankalium erzeugt in den Kobaltoxydulsalzen einen bräunlichweifsen Niederschlag von Kobaltcyanür (a), der sich in überschüssigem Cyankalium als Kaliumkobaltcyanür löst (b). Aus dieser Lösung scheidet verdünnte Salzsäure Kobaltcyanür unter Entwicklung von Cyanwasserstoff (c) aus.

a. $Co(NO^3)^2 + 2\,K(CN) = Co(CN)^2 + 2\,KNO^3$

Salpetersaures Kobaltoxydul (Kobaltonitrat) | Cyankalium (Kaliumcyanid) | Kobaltcyanür (Kobaltocyanid) | Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

b. $Co(CN)^2 + 2\,K(CN) = Co(CN)^2 . 2\,K(CN)$

Kobaltcyanür (Kobaltocyanid) | Cyankalium (Kaliumcyanid) | Kaliumkobaltcyanür

c. $Co(CN)^2 . 2\,K(CN) + 2\,HCl =$

Kaliumkobaltcyanür | Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$Co(CN)^2 + 2\,KCl + 2\,H(CN)$

Kobaltcyanür (Kobaltocyanid) | Chlorkalium (Kaliumchlorid) | Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

6) Versetzt man eine Lösung des Kobaltcyanürs in überschüssigem Cyankalium (siehe Nr. 5 b) mit einigen Tropfen Salzsäure und

erhitzt zum Kochen, so entsteht Kobaltidcyankalium unter Entwicklung von Wasserstoff (a). Aus dieser Lösung scheidet überschüssige Salzsäure keinen Niederschlag mehr aus. Dieses Verhalten wird benützt zur Trennung von Nickel und Kobalt, indem das Nickel keine dem Kobaltidcyankalium analoge Verbindung bildet.

Das Kobaltidcyankalium ist ganz analog dem Ferridcyankalium zusammengesetzt und enthält ein sechswertiges Radical, Kobaltidcyan $Co^2(CN)^{12}$. Diese Verbindung entsteht auch beim Auflösen von frisch gefälltem Kobalthydroxydul in Cyankaliumlösung (b). Die Lösung scheidet aus vielen Metallsalzlösungen Kobaltidcyanmetalle aus (c).

a. $$\underset{\text{Kaliumkobaltcyanür}}{2\,[Co(CN)^2.2K(CN)]} + \underset{\substack{\text{Cyankalium}\\ \text{(Kaliumcyanid)}}}{4K(CN)} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffchlorid)}}}{2HCl} =$$
$$\underset{\text{Kobaltidcyankalium}}{K^6[Co^2(CN)^{12}]} + \underset{\substack{\text{Chlorkalium}\\ \text{(Kaliumchlorid)}}}{2KCl} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

b. $$\underset{\text{Kobalthydroxydul}}{2Co(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Cyankalium}\\ \text{(Kaliumcyanid)}}}{12K(CN)} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} =$$
$$\underset{\text{Kobaltidcyankalium}}{K^6[Co^2(CN)^{12}]} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

c. $$\underset{\text{Kobaltidcyankalium}}{K^6[Co^2(CN)^{12}]} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Kupfer}\\ \text{(Kupfersulfat)}}}{3CuSO^4} = \underset{\text{Kobaltidcyankupfer}}{Cu^3[Co^2(CN)^{12}]} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumsulfat)}}}{3K^2SO^4}$$

7) Wird die Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit salpetrigsaurem Kalium im Ueberschusse und dann mit Essigsäure versetzt, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydkalium unter Freiwerden von Wasserstoff. Da Nickeloxydulsalze durch salpetrigsaures Kalium nur in sehr konzentrierten Lösungen gefällt werden, so dient dieses Verhalten zur Erkennung des Kobalts neben Nickel.

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Kobaltoxydul}\\ \text{(Kobaltosulfat)}}}{2CoSO^4} + \underset{\substack{\text{Salpetrigsaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumnitrit)}}}{12KNO^2} + \underset{\text{Essigsäure}}{2C^2H^4O^2} =$$
$$\underset{\substack{\text{Salpetrigsaures}\\ \text{Kobaltoxydkalium}\\ \text{(Kaliumkobaltinitrit)}}}{Co^2(NO^2)^6.6KNO^2} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumsulfat)}}}{2K^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Essigsaures}\\ \text{Kalium}\\ \text{(Kaliumacetat)}}}{2KC^2H^3O^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Das *schwefelsaure* und *salpetersaure Kobaltoxydul* besitzen ganz analoge Zusammensetzung wie die entsprechenden Nickeloxydulsalze, auch ist ihre Darstellungsweise eine ganz analoge.

Kobaltoxyd.

$$Co^2O^3 = \begin{matrix} Co^{IV} \begin{smallmatrix} \nearrow O'' \\ \searrow \end{smallmatrix} \\ | \quad > O'' \\ Co^{IV} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow O'' \end{smallmatrix} \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 166.

Darstellung. Wird salpetersaures Kobaltoxydul gelinde geglüht, so entweicht Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser und Kobaltoxyd bleibt zurück.

$$4[Co(NO^3)^2.6H^2O] = 2Co^2O^3 + 8NO^2 + O^2 + 24H^2O$$

Salpetersaures Kobaltoxydul (Kobaltonitrat)	Kobaltoxyd	Stickstoffdioxyd	Sauerstoff	Wasser

Eigenschaften. Das Kobaltoxyd bildet ein schwarzbraunes Pulver. Gegen Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure verhält es sich gerade wie das Nickeloxyd (siehe Eigenschaften des Nickeloxyds Nr. 2 Seite 674).

Kobalthydroxyd.

$$Co^2(OH)^6 = \begin{matrix} Co^{IV} \begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \\ O''-H' \end{cases} \\ | \\ Co^{IV} \begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \\ O''-H' \end{cases} \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 220.

Darstellung. Leitet man in Wasser, in welchem sich Kobalthydroxydul suspendiert befindet, Chlorgas ein, so löst sich Kobaltchlorür und Kobalthydroxyd scheidet sich als schwarzes Pulver aus.

Chemische Gleichung ganz analog wie bei Darstellung von Nickelhydroxyd Seite 675.

Kobaltoxydsalze (Kobaltisalze).

Sie enthalten 2 Atome Kobalt, welche durch je eine Wertigkeit unter sich verbunden sind, so dafs das Doppelatom sechswertig erscheint. Sie sind sehr wenig beständig und verwandeln sich beim Erhitzen in Kobaltoxydulsalze. Beständiger ist das Doppelsalz: salpetrigsaures Kobaltoxydkalium.

Formel siehe bei Erkennung der Kobaltoxydulsalze Nr. 7.

Kobaltoxyduloxyd.

$$Co^3O^4 = \begin{matrix} O''=Co^{IV}-O'' \\ | \\ O''=Co^{IV}-O'' \end{matrix} \Big> Co'' = \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} Co \\ Co \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Co$$

Molekulargewicht = 241.

Darstellung. Wird basisch kohlensaures Kobaltoxydul oder Kobalthydroxyd bei Luftzutritt schwach geglüht, so bleibt Kobaltoxyduloxyd zurück.

$$\underset{\text{Kobalthydroxyd}}{6\,Co^2(OH)^6} = \underset{\text{Kobaltoxyduloxyd}}{4\,Co^3O^4} + \underset{\text{Wasser}}{18\,H^2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

Eigenschaften. Das Kobaltoxyduloxyd ist ein grauschwarzes Pulver, das sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Kobaltchlorür löst.

$$\underset{\text{Kobaltoxyduloxyd}}{Co^3O^4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{8\,HCl} = \underset{\text{Kobaltchlorür (Kobaltochlorid)}}{3\,CoCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2}$$

Kobalt und Chlor.

Kobaltchlorür (Kobaltochlorid).

$CoCl^2 . 6\,H^2O$.

Molekulargewicht = 238.

Darstellung. Krystallisiert erhält man das Kobaltchlorür durch Auflösen von Kobalthydroxydul oder basisch kohlensaurem Kobaltoxydul in Salzsäure. Beim Verdampfen der Lösung zur Krystallisation erhält man rosenrote Krystalle. Beim Erhitzen der Krystalle verlieren sie Wasser und werden violett. Bei starker Konzentration der Lösung krystallisiert blaues wasserfreies Kobaltchlorür.

$$\underset{\text{Kobalthydroxydul}}{Co(OH)^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{2\,HCl} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O} = \underset{\text{Kobaltchlorür (Kobaltochlorid)}}{CoCl^2 . 6\,H^2O}$$

G. Chromgruppe.

Chrom Cr, Wolfram Wo, Molybdän Mo, Uran U.

Chrom. Cr.

Atomgewicht = 52,4; vierwertig.

Vorkommen. Das Chrom findet sich nie gediegen, am häufig-

sten als Chromeisenstein, eine Verbindung von Eisenoxydul mit Chromoxyd; seltener als Rotbleierz, chromsaures Blei. Einige Mineralien, wie Smaragd, Spinell, Olivin, Serpentin verdanken ihre Färbung einer kleinen Menge von Chromoxyd.

Darstellung. 1) Wird ein Gemenge von Chromoxyd mit Kohle der stärksten Weifsgluth ausgesetzt, so entweicht Kohlenoxyd und Chrom bleibt zurück.

$$\underset{\text{Chromoxyd}}{Cr^2O^3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C^3} = \underset{\text{Chrom}}{Cr^2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO}$$

2) Man glüht ein Gemenge von Chromchlorid und Zink unter Zusatz von Chlorkalium und Chlornatrium; es bildet sich Chlorzink und Chrom, das dem überschüssigen, geschmolzenen Zink beigemengt ist. Beim Behandeln des Zinkregulus mit Salpetersäure löst sich salpetersaures Zink und Chrom bleibt ungelöst.

$$\underset{\text{Chromchlorid}}{2Cr^2Cl^6} + \underset{\text{Zink}}{3Zn^2} = \underset{\substack{\text{Chlorzink}\\\text{(Zinkchlorid)}}}{6ZnCl^2} + \underset{\text{Chrom}}{2Cr^2}$$

Eigenschaften. Das Chrom stellt ein hellgraues, krystallinisches Pulver dar, das beim Glühen sich nur oberflächlich oxydiert. In Salpetersäure ist es nicht löslich, in Salzsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung als Chromchlorür (a), ebenso in verdünnter Schwefelsäure als schwefelsaures Chromoxydul (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Chrom}}{Cr} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffchlorid)}}}{2HCl} = \underset{\substack{\text{Chromchlorür}\\\text{(Chromochlorid)}}}{CrCl^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Chrom}}{Cr} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Chromoxydul}\\\text{(Chromosulfat)}}}{CrSO^4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

Chromhydroxydul	$Cr(OH)^2$
Chromoxyd	Cr^2O^3
Chromhydroxyd	$Cr^2(OH)^6$
Chromoxyduloxyd	Cr^3O^4
Chromsäureanhydrid	CrO^3
Ueberchromsäureanhydrid	Cr^2O^7.

Chromhydroxydul.

$$Cr(OH)^2 = Cr''\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \end{cases} = Cr\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Darstellung. Wird eine Lösung von Chromchlorür mit

Kaliumhydroxyd bei Luftabschlufs zusammengebracht, so scheidet sich Chromhydroxydul ab.

$$CrCl^2 + 2KOH = Cr(OH)^2 + 2KCl$$

$CrCl^2$		$2KOH$		$Cr(OH)^2$		$2KCl$
Chromchlorür (Chromochlorid)	+	Kaliumhydroxyd	=	Chromhydroxydul	+	Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Eigenschaften. Es stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, das sich sehr gerne zu Chromoxyduloxyd oxydiert, indem es Wasser zersetzt.

$3Cr(OH)^2$		Cr^3O^4		$2H^2O$		H^2
Chromhydroxydul	=	Chromoxyduloxyd	+	Wasser	+	Wasserstoff

Chromoxydulsalze.

Sie entstehen beim Auflösen von Chrom oder Chromhydroxydul in Säuren, sind aber sehr unbeständig, indem sie sehr leicht in Chromoxydsalze übergehen.

Chromoxyd.

$$Cr^2O^3 = \begin{array}{l} Cr^{IV} \lessgtr {}^{O''}_{O''} \\ \;| \\ Cr^{IV} \lessgtr {}^{O''} \end{array}$$

Molekulargewicht = 152,8.

Darstellung. 1) Wird Chromhydroxyd geglüht, so entweicht Wasser und Chromoxyd bleibt zurück.

$Cr^2(OH)^6$		Cr^2O^3		$3H^2O$
Chromhydroxyd	=	Chromoxyd	+	Wasser

2) Beim Erhitzen von Chromsäureanhydrid entweicht Sauerstoff und Chromoxyd ist im Rückstand.

$4CrO^3$		$2Cr^2O^3$		$3O^2$
Chromsäure-anhydrid	=	Chromoxyd	+	Sauerstoff

3) Wird chromsaures Quecksilberoxydul erhitzt, so entweicht Quecksilberdampf und Sauerstoff, während Chromoxyd zurückbleibt.

$4Hg^2CrO^4$		$2Cr^2O^3$		$8Hg$		$5O^2$
Chromsaures Quecksilberoxydul (Mercurochromat)	=	Chromoxyd	+	Quecksilber	+	Sauerstoff

4) Beim Erhitzen von dichromsaurem Ammonium bleibt Chromoxyd zurück unter Entweichen von Stickstoff und Wasser.

$(NH^4)^2Cr^2O^7$		Cr^2O^3		N^2		$4H^2O$
Dichromsaures Ammonium (Ammoniumdichromat)	=	Chromoxyd	+	Stickstoff	+	Wasser

5) Erhitzt man ein Gemenge von dichromsaurem Kalium, Chlorammonium und kohlensaurem Kalium, so entweichen Wasser, Stickstoff und kohlensaures Ammonium, während Chlorkalium und Chromoxyd zurückbleiben; beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser wird ersteres gelöst.

$$K^2Cr^2O^7 + 4NH^4Cl + K^2CO^3 =$$

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)

$$Cr^2O^3 + 4KCl + 4H^2O + N^2 + (NH^4)^2CO^3$$

Chromoxyd — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser — Stickstoff — Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)

6) Krystallisiert erhält man das Chromoxyd, indem man Dämpfe von Chromoxychlorid durch ein glühendes Rohr leitet; es entweichen Chlor und Sauerstoff und Chromoxyd bleibt in kleinen rhomboedrischen, dunkelgrünen Krystallen zurück.

$$4CrO^2Cl^2 = 2Cr^2O^3 + 4Cl^2 + O^2$$

Chromoxychlorid — Chromoxyd — Chlor — Sauerstoff

Eigenschaften. 1) Das Chromoxyd besitzt je nach der Darstellungsweise eine hellere oder dunklere grüne Farbe. Das stark geglühte Chromoxyd ist in Säuren fast unlöslich. Durch Wasserstoff wird es in der Glühhitze nicht zersetzt; durch Kohle zu Chrom reduziert.

Formel siehe bei Darstellung von Chrom Nr. 1.

2) Wird ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle im Chlorgas geglüht, so bildet sich Chromchlorid unter Entweichen von Kohlenoxydgas.

$$Cr^2O^3 + C^3 + 3Cl^2 = Cr^2Cl^6 + 3CO$$

Chromoxyd — Kohlenstoff — Chlor — Chromchlorid (Chromichlorid) — Kohlenoxyd

Chromhydroxyd.

$$Cr^2(OH)^6 = \begin{array}{l} Cr^{IV}\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \\ O''-H' \end{cases} \\ \quad | \\ Cr^{IV}\begin{cases} O''-H' \\ O''-H' \\ O''-H' \end{cases} \end{array} = Cr^{VI}(OH)^6$$

Molekulargewicht = 206,6.

Darstellung. Wird eine Chromoxydsalzlösung mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich Chromhydroxyd aus.

$$Cr^2(SO^4)^3 + 6NH^3 + 6H^2O = Cr^2(OH)^6 + 3(NH^4)^2SO^4$$

Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat) — Ammoniak — Wasser — Chromhydroxyd — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

Eigenschaften. 1) Das Chromhydroxyd wird bläulichgrün gefällt; wird der Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet, so besitzt er 4 Moleküle Wasser, das er beim Erhitzen auf 100° verliert. Wird Chromhydroxyd im Wasserstoffstrome auf 200° erhitzt, so entweicht Wasser und ein Anhydroxyd ist im Rückstand (a). Das am häufigsten vorkommende Chromerz, der Chromeisenstein, kann als Salz dieses Anhydroxyds betrachtet werden, in welchem das Chromoxyd die Stelle der Säure vertritt (b). Beim Glühen entweicht alles Wasser und Chromoxyd bleibt zurück (c).

a. $\underset{\text{Chromhydroxyd}}{Cr^2(OH)^6} = \underset{\text{Chromanhydroxyd}}{Cr^2O^2(OH)^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$

b. $\underset{\text{Chromeisenstein}}{Cr^2O^3 . FeO} = \begin{matrix} O'' = Cr^{IV} - O'' \\ | \\ O'' = Cr^{IV} - O'' \end{matrix} \rangle Fe''$

c. *Formel siehe bei Darstellung von Chromoxyd Nr. 1.*

2) Chromhydroxyd ist in Säuren zu Chromoxydsalzen löslich (a). Aber auch in Alkalien ist es löslich, indem es sich mit diesen zu Salzen vereinigt, in denen das Chromoxyd die Stelle der Säure vertritt (b). Letztere Verbindungen scheiden beim Kochen wieder Chromhydroxyd aus (b).

a. $\underset{\text{Chromhydroxyd}}{Cr^2(OH)^6} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{12H^2O} = \underset{\text{Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat)}}{Cr^2(SO^4)^3 . 18H^2O}$

b. $\underset{\text{Chromhydroxyd}}{Cr^2(OH)^6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Chromoxydkalium (Kaliumchromit)}}{K^2Cr^2O^4} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$

c. $\underset{\text{Chromoxydkalium (Kaliumchromit)}}{K^2Cr^2O^4} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} = \underset{\text{Chromhydroxyd}}{Cr^2(OH)^6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH}$

Chromoxydsalze (Chromisalze).

In den Chromoxydsalzen sind 2 Atome Chrom durch je 1 Wertigkeit unter sich verbunden, so dafs das Chrom dreiwertig erscheint, wie das Eisen in den Eisenoxydsalzen (siehe Seite 617). Um das sechswertige Doppelatom anzuzeigen, wird das Symbol häufig durchstrichen.

Erkennung. 1) Die Chromoxydsalze sind entweder grün oder violett gefärbt, einige Salze erscheinen bald grün, bald violett gefärbt. Kalium- und Natriumhydroxyd fällen daraus hellgrünes, etwas Alkali haltendes Chromhydroxyd (a), das sich im Ueberschusse des Fällungsmittels mit smaragdgrüner Farbe zu Chromoxyd-Kalium oder -Natrium löst (b). Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich Chromhydroxyd wieder aus (c).

a. $Cr^2(SO^4)^3 + 6KOH = Cr^2(OH)^6 + 3K^2SO^4$

Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat) — Kaliumhydroxyd — Chromhydroxyd — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Chromhydroxyds Nr. 2 b.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 2 c.*

2) Ammoniak erzeugt einen grünlichblauen Niederschlag von Chromhydroxyd, der etwas Ammoniak enthält. Weinsäure verhindert diese Fällung.

Formel siehe bei Darstellung von Chromhydroxyd.

3) Schwefelammonium fällt graugrünes Chromhydroxyd unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; Weinsäure und andere organische Stoffe verhindern diese Fällung.

$Cr^2(SO^4)^3 + 6(NH^4)SH + 6H^2O =$

Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat) — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium) — Wasser

$Cr^2(OH)^6 + 3(NH^4)^2SO^4 + 6H^2S$

Chromhydroxyd — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

4) Werden Chromoxydsalze mit kohlensaurem und salpetersaurem Kalium geschmolzen, so erhält man eine gelbe Masse von chromsaurem Kalium, die sich in Wasser mit gelber Farbe löst.

$Cr^2(SO^4)^3 + 5K^2CO^3 + 3KNO^3 =$

Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

$2K^2CrO^4 + 3K^2SO^4 + 3KNO^2 + 5CO^2$

Chromsaures Kalium (Kaliumchromat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

5) Wird ein Chromoxydsalz mit Borax oder Phosphorsalz in der Lötrohrflamme geschmolzen, so erhält man eine smaragdgrüne Perle.

Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat).

$$Cr^2(SO^4)^3 . 18H^2O = \begin{matrix} SO^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ O\,Cr \end{matrix} \right. \\ SO^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right. \\ SO^2 \left\{ \begin{matrix} O\,Cr \\ O \end{matrix} \right. \end{matrix} + 18H^2O$$

Molekulargewicht = 524,8.

Darstellung. Löst man Chromhydroxyd in konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man eine grüne Lösung, die nach einiger

Zeit blaurot wird und auf Zusatz von Weingeist violette Krystalle von schwefelsaurem Chromoxyd ausscheidet.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chromhydroxyds Nr. 2 a.

Eigenschaften. Das Salz löst sich mit violetter Farbe und die Lösung wird bei längerem Stehen an der Luft grün. Beim Verdampfen erhält man dann keine Krystalle, sondern nur eine grüne Masse, auch scheidet diese Lösung auf Zusatz von Weingeist keine Krystalle ab. Beim Erhitzen der violetten Krystalle entweicht Wasser und es bleibt ein rosarotes Pulver von wasserfreiem Salz zurück. Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle liefert es Doppelsalze, Chromalaune.

Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium

(Kaliumchromisulfat; Chromalaun).

$$K^2Cr^2(SO^4)^4 . 24\,H^2O = \begin{matrix} SO^2 \begin{cases} OK \\ O \end{cases} \\ SO^2 \begin{cases} O\,Cr \\ O \end{cases} \\ SO^2 \begin{cases} O \\ O\,Cr \end{cases} \\ SO^2 \begin{cases} O \\ OK \end{cases} \end{matrix} + 24\,H^2O$$

Molekulargewicht = 998,8.

Darstellung. 1) Mischt man konzentrierte Lösungen gleicher Moleküle von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Chromoxyd, so krystallisiert schwefelsaures Chromoxyd-Kalium.

$$K^2SO^4 + Cr^2(SO^4)^3 . 18\,H^2O + 6\,H^2O = K^2Cr^2(SO^4)^4 . 24\,H^2O$$

K^2SO^4	+	$Cr^2(SO^4)^3 . 18\,H^2O$	+	$6\,H^2O$	=	$K^2Cr^2(SO^4)^4 . 24\,H^2O$
Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat)		Wasser		Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Kaliumchromisulfat)

2) Leitet man in eine erwärmte, mit Schwefelsäure versetzte Lösung von dichromsaurem Kalium Schwefligsäureanhydrid ein, so bildet sich schwefelsaures Chromoxyd-Kalium und Wasser.

$K^2Cr^2O^7$	+	H^2SO^4	+	$3\,SO^2$	=	$K^2Cr^2(SO^4)^4$	+	H^2O
Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)		Schwefelsäure		Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd)		Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Kaliumchromisulfat)		Wasser

3) Versetzt man ein abgekühltes Gemisch von dichromsaurer Kaliumlösung und Schwefelsäure mit Alkohol, so wird Aldehyd frei und schwefelsaures Chromoxyd-Kalium gebildet.

$$K^2Cr^2O^7 + 4H^2SO^4 + 3C^2H^6O =$$

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) — Schwefelsäure — Alkohol

$$K^2Cr^2(SO^4)^4 + 3C^2H^4O + 7H^2O$$

Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Kaliumchromisulfat) — Aldehyd — Wasser

Eigenschaften. Der Kalium-Chromalaun bildet amethystrote Oktaëder und ist isomorph mit dem Thonerde-, Eisen- und Manganalaun. Er löst sich im Wasser mit violetter Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung grün, nach einiger Zeit wird sie wieder violett. Aus der grünen Lösung erhält man beim Verdampfen keine Krystalle. Das Kalium läfst sich im Kaliumchromalaun durch Natrium und Ammonium vertreten und man erhält dann Natrium- und Ammonium-Chromalaun.

Chromsäureanhydrid (Chromtrioxyd).

$$CrO^3 = Cr''\left\langle \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix} \right\rangle O'' = CrO^2 . O$$

Molekulargewicht = 100,4.

Darstellung. 1) Vermischt man eine gesättigte Lösung von dichromsaurem Kalium mit dem $1^1/_2$fachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure, so scheidet sich nach dem Erkalten Chromsäureanhydrid krystallinisch ab. Die Krystalle sind auf Thonplatten oder Ziegelsteinen zu trocknen und aus Wasser umzukrystallisieren.

$$K^2Cr^2O^7 + 2H^2SO^4 = 2CrO^3 + 2KHSO^4 + H^2O$$

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) (294,8) — Schwefelsäure (2 . 98) — Chromsäureanhydrid (Chromtrioxyd) (2 . 100,4) — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Wasser

2) Man digeriert 1 Teil chromsaures Blei mit 2 Teilen Schwefelsäure, wobei sich Chromsäureanhydrid und schwefelsaures Blei bildet; beim Verdünnen mit Wasser löst sich ersteres auf und scheidet sich beim Abdampfen der Lösung krystallinisch ab.

$$PbCrO^4 + H^2SO^4 = PbSO^4 + CrO^3 + H^2O$$

Chromsaures Blei (Bleichromat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Blei (Bleisulfat) — Chromsäureanhydrid (Chromtrioxyd) — Wasser

Eigenschaften. 1) Das Chromsäureanhydrid stellt scharlachrote, rhombische Prismen dar, die hygroskopisch sind, beim Erhitzen schmelzen und bei 250° sich in Chromoxyd und Sauerstoff zerlegen.

Formel siehe bei Darstellung von Chromoxyd Nr. 2.

2) In konzentrierter Schwefelsäure ist das Chromsäureanhydrid

löslich; wird die Lösung mit etwas Wasser verdünnt, so scheidet es sich krystallinisch aus, bei weiterer Verdünnung löst es sich wieder auf. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt entweicht Sauerstoff und schwefelsaures Chromoxyd ist in Lösung.

$4CrO^3$	+	$6H^2SO^4$	=	$2Cr^2(SO^4)^3$	+	$6H^2O$	+	$3O^2$
Chromsäure-anhydrid (Chromtrioxyd)		Schwefelsäure		Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat)		Wasser		Sauerstoff

3) Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel und wird durch organische Stoffe, wie Zucker, Weinsäure, Alkohol, Oxalsäure etc. zu Chromoxyd reduziert (a). Leitet man in die wässerige Lösung Schwefligsäure-anhydrid, so bildet sich schwefelsaures Chromoxyd (b); Schwefelwasserstoff bewirkt eine Ausscheidung von Chromhydroxyd und Schwefel (c).

a. $2CrO^3$	+	$3C^2H^6O$	=	Cr^2O^3	+	$3C^2H^4O$	+	$3H^2O$
Chromsäure-anhydrid (Chromtrioxyd)		Alkohol		Chromoxyd		Aldehyd		Wasser

b. $2CrO^3$	+	$3SO^2$	=	$Cr^2(SO^4)^3$
Chromsäure-anhydrid (Chromtrioxyd)		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)		Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat)

c. $4CrO^3$	+	$6H^2S$	=	$2Cr^2(OH)^6$	+	$3S^2$
Chromsäure-anhydrid (Chromtrioxyd)		Schwefel-wasserstoff (Wasserstoff-sulfid)		Chromhydroxyd		Schwefel

4) Mit starker Salzsäure gekocht entweicht Chlor unter Bildung von Chromchlorid.

$2CrO^3$	+	$12HCl$	=	Cr^2Cl^6	+	$6H^2O$	+	$3Cl^2$
Chromsäure-anhydrid (Chromtrioxyd)		Chlorwasserstoff (Wasserstoff-chlorid)		Chromchlorid (Chromichlorid)		Wasser		Chlor

5) Leitet man über trockenes Chromsäureanhydrid Ammoniak, so findet lebhaftes Erglühen statt, indem Chromoxyd gebildet wird unter Entweichen von Stickstoff und Wasserdampf.

$2CrO^3$	+	$2NH^3$	=	Cr^2O^3	+	$3H^2O$	+	N^2
Chromsäure-anhydrid (Chromtrioxyd)		Ammoniak		Chromoxyd		Wasser		Stickstoff

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum chromicum.**

1) Scharlachrote, glänzende, an der Luft zerfliefsende Krystalle oder heller rot gefärbte, lockere, wollige Masse, in Wasser und Weingeist leicht löslich, beim Erhitzen sich dunkler färbend, dann unter Sauerstoffentwicklung schmelzend unter Zurücklassung von Chromoxyd.

Formel siehe bei Darstellung von Chromoxyd Nr. 2.

2) Mit Salzsäure entwickelt sich Chlor unter Bildung von Chromchlorid.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chromsäureanhydrids Nr. 4.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Acidum chromicum.**

1) Die purpurfarbenen, prismatischen Krystalle zerfliefsen an feuchter Luft, schmelzen beim Erhitzen und verwandeln sich sodann unter Abgabe von Sauerstoff in grünes Chromoxyd.

Formel siehe bei Darstellung von Chromoxyd Nr. 2.

2) In Wasser sind sie sehr leicht löslich. Sie entzünden Aether und 90prozentigen Weingeist, indem sie selbe oxydieren.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chromsäureanhydrids Nr. 3 a.

Chromsaure Salze (Chromate).

Erkennung. 1) Schwefelwasserstoff färbt die angesäuerten Lösungen der chromsauren Salze grün, indem sich Chromoxydsalz bildet und Schwefel abgeschieden wird (a). In nicht angesäuerten Lösungen erzeugt Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Chromhydroxyd und Schwefel unter Bildung von Kaliumhydrosulfid (b).

a. $2K^2CrO^4 + 3H^2S + 5H^2SO^4 =$

Chromsaures Kalium (Kaliumchromat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelsäure

$K^2Cr^2(SO^4)^4 + K^2SO^4 + 3S + 8H^2O$

Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Kaliumchromisulfat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Schwefel — Wasser

b. $2K^2CrO^4 + 7H^2S =$

Chromsaures Kalium (Kaliumchromat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

$Cr^2(OH)^6 + 3S + 4KSH + 2H^2O$

Chromhydroxyd — Schwefel — Kaliumhydrosulfid — Wasser

2) Salpetersaures Silber erzeugt einen purpurroten Niederschlag von chromsaurem Silber, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist.

$K^2CrO^4 + 2AgNO^3 = Ag^2CrO^4 + 2KNO^3$

Chromsaures Kalium (Kaliumchromat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Chromsaures Silber (Silberchromat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

3) Essigsaures Blei fällt gelbes chromsaures Blei, das in Salpetersäure und in Kalilauge löslich ist.

$K^2CrO^4 + Pb(C^2H^3O^2)^2 = PbCrO^4 + 2KC^2H^3O^2$

Chromsaures Kalium (Kaliumchromat) — Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Chromsaures Blei (Bleichromat) — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

4) Chlorbaryum fällt aus neutralen und essigsauren Lösungen der chromsauren Salze hellgelbes chromsaures Baryum, löslich in Salpetersäure.

$$K^2CrO^4 + BaCl^2 = BaCrO^4 + 2KCl$$

Chromsaures Kalium (Kaliumchromat) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Chromsaures Baryum (Baryumchromat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

5) Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt ziegelrotes basisch chromsaures Quecksilberoxydul (a), das beim Kochen mit etwas Salpetersäure in neutrales chromsaures Quecksilberoxydul übergeht (b).

a.
$$4Hg^2(NO^3)^2 + 3K^2CrO^4 + H^2O =$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) — Chromsaures Kalium (Kaliumchromat) — Wasser

$$Hg^8(CrO^4)^3O + 6KNO^3 + 2HNO^3$$

Basisch chromsaures Quecksilberoxydul (Basisches Mercurochromat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Salpetersäure

b.
$$Hg^8(CrO^4)^3O + 2HNO^3 =$$

Basisch chromsaures Quecksilberoxydul (Basisches Mercurochromat) — Salpetersäure

$$3Hg^2CrO^4 + Hg^2(NO^3)^2 + H^2O$$

Chromsaures Quecksilberoxydul (Mercurochromat) — Salpetersaures Quecksilberoxydul (Mercuronitrat) — Wasser

Chromsaures Kalium (Kaliumchromat).

$$K^2CrO^4 = Cr''\begin{cases} O''-O''-K' \\ O''-O''-K' \end{cases} = CrO^2\begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$$

Molekulargewicht = 194,4.

Darstellung. 1) Versetzt man eine erwärmte Lösung von dichromsaurem Kalium mit kohlensaurem Kalium bis zur schwach alkalischen Reaktion, so bildet sich chromsaures Kalium, das beim Verdampfen der Lösung krystallisiert.

$$K^2Cr^2O^7 + K^2CO^3 = 2K^2CrO^4 + CO^2$$

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) (294,8) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138) — Chromsaures Kalium (Kaliumchromat) (194,4) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

2) Beim Zusammenschmelzen von Chromoxyd mit kohlensaurem und salpetersaurem Kalium wird chromsaures und salpetrigsaures Kalium gebildet und Kohlensäureanhydrid entweicht.

Formel siehe bei Erkennung der Chromoxydsalze Nr. 4.

Eigenschaften. Das chromsaure Kalium bildet gelbe, rhombische Prismen, die beim Erhitzen vorübergehend rot werden und in

höherer Temperatur unzersetzt schmelzen. Es löst sich mit gelber Farbe in Wasser. Auf Zusatz einer Säure wird die Lösung rot, indem sich dichromsaures Kalium bildet.

$2K^2CrO^4$	+	H^2SO^4	=	$K^2Cr^2O^7$	+	K^2SO^4	+	H^2O
Chromsaures Kalium (Kaliumchlorat)		Schwefelsäure		Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)		Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)		Wasser

Dichromsäure.

$$H^2Cr^2O^7 = \begin{matrix} & & O''-H' \\ CrO^2 & \diagup & \\ & \diagdown & O'' \\ CrO^2 & \diagup & \\ & \diagdown & O''-H' \end{matrix}$$

Sie ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in ihren Salzen. Sie ist eine anhydrische Säure der Chromsäure, indem aus 2 Molekülen Chromsäure 1 Molekül Wasser ausgetreten.

$2H^2CrO^4$	=	$H^2Cr^2O^7$	+	H^2O
Chromsäure		Dichromsäure		Wasser

Dichromsaure Salze (Dichromate).

Erkennung. 1) Salpetersaures Silber erzeugt in der Auflösung eines dichromsauren Salzes einen dunkelroten Niederschlag von dichromsaurem Silber.

$K^2Cr^2O^7$	+	$2AgNO^3$	=	$Ag^2Cr^2O^7$	+	$2KNO^3$
Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Dichromsaures Silber (Silberdichromat)		Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

2) Gegen Schwefelwasserstoff, essigsaures Blei, Chlorbaryum und salpetersaures Quecksilberoxydul verhalten sich die dichromsauren Salze wie die chromsauren Salze (siehe Erkennung der chromsauren Salze Nr. 1, 3, 4 und 5).

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat).

$$K^2Cr^2O^7 = \begin{matrix} O'' & & \\ & \rangle Cr^{IV}-O''-O''-K' & \\ O'' & & \\ & \rangle Cr^{IV}-O''-O''-K' & \\ O'' & & \end{matrix} = O\begin{cases} OCrO \\ OCrO \end{cases}\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 294,8.

Darstellung. Es wird im Grofsen aus dem Chromeisenstein, einem aus Eisenoxydul und Chromoxyd bestehenden Mineral, dargestellt. Der fein gemahlene Chromeisenstein wird mit Kalk und

kohlensaurem Kalium bei Luftzutritt stark geglüht, wodurch unter dem Einflufs des Sauerstoffs der Luft Eisenoxyd, chromsaures Calcium und chromsaures Kalium entsteht und Kohlensäureanhydrid entweicht (a). Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung zur Zersetzung des chromsauren Calciums mit kohlensaurem Kalium versetzt; es wird kohlensaures Calcium gefällt und chromsaures Kalium geht in Lösung (b). Durch Zusatz von Schwefelsäure wird das chromsaure Kalium in dichromsaures Kalium umgewandelt (c), das beim Eindampfen der Lösung krystallisiert.

a. $4(FeO \cdot Cr^2O^3) + 6K^2CO^3 + 2CaO + 7O^2 =$

Chromeisenstein; Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat); Calciumoxyd; Sauerstoff

$6K^2CrO^4 + 2CaCrO^4 + 2Fe^2O^3 + 6CO^2$

Chromsaures Kalium (Kaliumchromat); Chromsaures Calcium (Calciumchromat); Eisenoxyd; Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $CaCrO^4 + K^2CO^3 = CaCO^3 + K^2CrO^4$

Chromsaures Calcium (Calciumchromat); Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat); Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat); Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des chromsauren Kaliums.*

Eigenschaften. 1) Das dichromsaure Kalium krystallisiert in schön roten triklinometrischen Krystallen, die in Wasser löslich sind, zur Rotglut erhitzt schmelzen, in höherer Temperatur aber in Chromoxyd, chromsaures Kalium und Sauerstoff zerfallen.

$4K^2Cr^2O^7 = 4K^2CrO^4 + 2Cr^2O^3 + 3O^2$

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat); Chromsaures Kalium (Kaliumchromat); Chromoxyd; Sauerstoff

2) Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt entwickelt sich Sauerstoff unter Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd-Kalium und Wasser.

$2K^2Cr^2O^7 + 8H^2SO^4 = 2K^2Cr^2(SO^4)^4 + 8H^2O + 3O^2$

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat); Schwefelsäure; Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Kaliumchromisulfat); Wasser; Sauerstoff

3) Wird eine konzentrierte wässerige Lösung von dichromsaurem Kalium mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich Chromsäureanhydrid aus.

Formel siehe bei Darstellung von Chromsäureanhydrid Nr. 1.

4) Mit konzentrierter Salzsäure gelinde erhitzt entsteht chlorchromsaures Kalium (a), bei stärkerem Erhitzen Chlorkalium, Chromchlorid und Wasser (b).

a. $K^2Cr^2O^7 + 2HCl = 2KCrO^3Cl + H^2O$

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat); Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid); Chlorchromsaures Kalium (Kaliumchlorchromat); Wasser

b.	$K^2Cr^2O^7$	$+$	$14HCl$	$=$
	Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	

$3Cl^2$	$+$	$2KCl$	$+$	Cr^2Cl^6	$+$	$7H^2O$
Chlor		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Chromchlorid (Chromichlorid)		Wasser

5) Leitet man nur wenig Schwefelwasserstoff in die Lösung des dichromsauren Salzes, so wird Schwefel und Chromhydroxyd gefällt unter Bildung von chromsaurem Kalium (a). Wird weiter Schwefelwasserstoff eingeleitet, so setzt sich dieser mit dem chromsauren Kalium in Chromhydroxyd, Schwefel, Kaliumhydrosulfid und Wasser um (b). Wird Schwefelwasserstoff bei Gegenwart einer freien Mineralsäure in die Lösung eingeleitet, so bildet sich ein Chromoxydsalz unter Abscheidung von Schwefel (c).

a.	$4K^2Cr^2O^7$	$+$	$6H^2S$	$=$	$4K^2CrO^4$	$+$	$2Cr^2(OH)^6$	$+$	$3S^2$
	Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)		Chromhydroxyd		Schwefel

b. *Formel siehe bei Erkennung der chromsauren Salze Nr. 1 b.*

c.	$2K^2Cr^2O^7$	$+$	$8H^2SO^4$	$+$	$6H^2S$	$=$
	Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)		Schwefelsäure		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	

$2K^2Cr^2(SO^4)^4$	$+$	$3S^2$	$+$	$14H^2O$
Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Kaliumchromisulfat)		Schwefel		Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Kalium bichromicum.**

1) Grofse, dunkelgelbrote Krystalle, in 10 Teilen Wasser löslich, beim Erhitzen zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzend.

2) Die wässerige Lösung (1 = 20), welche saure Reaktion besitzt, färbt sich beim Erhitzen mit dem gleichen Volumen Weingeist unter Zusatz von Salzsäure grün; es bildet sich Aldehyd, Chromchlorid, Chlorkalium und Wasser.

$K^2Cr^2O^7$	$+$	$3C^2H^6O$	$+$	$8HCl$	$=$
Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)		Alkohol		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	

Cr^2Cl^6	$+$	$2KCl$	$+$	$3C^2H^4O$	$+$	$7H^2O$
Chromchlorid (Chromichlorid)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Aldehyd		Wasser

---

Ueberchromsäure.

Cr^2O^7.

Darstellung. Sie ist nur in Lösung bekannt. Werden ver-

dünnte Lösungen von Chromsäureanhydrid und Wasserstoffsuperoxyd vermischt, so erhält man eine blaue Lösung von Ueberchromsäure.

$$H^2O^2 + 2CrO^3 = Cr^2O^7 + H^2O$$

Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäureanhydrid (Chromtrioxyd), Ueberchromsäure, Wasser

Eigenschaften. Die Ueberchromsäure ist auch in Aether löslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald, indem Sauerstoff entweicht und Chromhydroxyd sich ausscheidet.

$$Cr^2O^7 + 4H^2O = Cr^2(OH)^6 + 2O^2 + H^2O$$

Ueberchromsäure, Wasser, Chromhydroxyd, Sauerstoff, Wasser

Chrom und Chlor.

Chromchlorür $CrCl^2$
Chromchlorid Cr^2Cl^6.

Chromchlorür (Chromochlorid).

$CrCl^2$.

Molekulargewicht = 123,4.

Darstellung. Leitet man über erwärmtes Chromchlorid Wasserstoff, so entweicht Chlorwasserstoff unter Bildung von Chromchlorür.

$$Cr^2Cl^6 + H^2 = 2CrCl^2 + 2HCl$$

Chromchlorid (Chromichlorid), Wasserstoff, Chromchlorür (Chromochlorid), Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Eigenschaften. Das Chromchlorür stellt eine weifse, seidenglänzende Masse dar, die sehr hygroskopisch und in Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Die Lösung zieht Sauerstoff aus der Luft an, wird grün und enthält dann Chromoxychlorür.

$$2CrCl^2 + O^2 = 2CrOCl^2$$

Chromchlorür (Chromochlorid), Sauerstoff, Chromoxychlorür

Chromchlorid (Chromichlorid).

$$Cr^2Cl^6 = \begin{matrix} Cr^{IV}\begin{cases} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{cases} \\ | \\ Cr^{IV}\begin{cases} Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{cases} \end{matrix} = Cr^{VI}Cl^6$$

Molekulargewicht = 317,8.

Darstellung. 1) Wasserfrei erhält man das Chromchlorid

durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd mit Kohle im Chlorgasstrome, wobei Kohlenoxyd entweicht und Chromchlorid sublimiert.

Cr^2O^3	+	$3C$	+	$3Cl^2$	=	Cr^2Cl^6	+	$3CO$
Chromoxyd		Kohlenstoff		Chlor		Chromchlorid (Chromichlorid)		Kohlenoxyd

2) Krystallisiert mit 12 Molekülen Wasser erhält man das Chromchlorid durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation.

$Cr^2(OH)^6$	+	$6HCl$	+	$6H^2O$	=	$Cr^2Cl^6 . 12H^2O$
Chromhydroxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Wasser		Chromchlorid (Chromichlorid)

3) Wird dichromsaures Kalium mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, so wird Chlor frei und Chromchlorid und Chlorkalium ist in Lösung. Ersteres krystallisiert beim Erkalten heraus.

Formel siehe bei den Eigenschaften des dichromsauren Kaliums Nr. 4 b.

4) Wird Chromsäurelösung mit Salzsäure gekocht, so entweicht Chlor und Chromchlorid wird gebildet.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chromsäureanhydrids Nr. 4.

Eigenschaften. Das wasserfreie Chromchlorid stellt pfirsichblütrote, krystallinische Blättchen dar, die in Wasser nicht löslich sind. Enthält das Wasser eine ganz geringe Menge Chromchlorür, so löst sich Chromchlorid leicht zu einer grünen Flüssigkeit auf. Das wasserhaltige Chromchlorid bildet grüne Krystalle, die beim Erhitzen auf 120° sich in Chromoxychlorid verwandeln unter Freiwerden von Chlor (a). Zum Glühen erhitzt entweicht alles Chlor und Chromoxyd bleibt zurück (b). Wird es in einem Chlorgasstrome erhitzt, so wird es wasserfrei.

a.	Cr^2Cl^6	+	O^2	=	$Cr^2O^2Cl^2$	+	$2Cl^2$
	Chromchlorid (Chromichlorid)		Sauerstoff		Chromoxychlorid		Chlor
b.	$2Cr^2O^2Cl^2$	+	O^2	=	$2Cr^2O^3$	+	$2Cl^2$
	Chromoxychlorid		Sauerstoff		Chromoxyd		Chlor

Molybdän. Mo.

Atomgewicht = 95,8; sechswertig.

Vorkommen. Das Molybdän findet sich mit Schwefel verbunden als Molybdänglanz, als Gelbbleierz, molybdänsaures Blei, und als Molybdänocker, Molybdänsäureanhydrid.

Eigenschaften. Das Molybdän ist ein silberweißes, stark glänzendes Metall, oder durch Reduktion seiner Oxyde durch Wasser-

stoff oder Kohle dargestellt, ein aschgraues Pulver. Beim Glühen verbrennt es zu Molybdänsäureanhydrid. In konzentrierter Salpetersäure, Schwefelsäure und in Salpetersalzsäure ist es löslich.

Verbindungen mit Sauerstoff. Mit Sauerstoff verbindet sich das Molybdän in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste Verbindung ist das Molybdänsäureanhydrid MoO^3. Man stellt es dar durch Rösten von Molybdänglanz (Schwefelmolybdän), wobei Schwefligsäureanhydrid entweicht (a), oder durch gelindes Glühen von molybdänsaurem Ammonium (b).

a.	$2MoS^2$	+	$7O^2$	=	$2MoO^3$	+	$4SO^2$	
	Molybdänsulfür		Sauerstoff		Molybdänsäure-anhydrid		Schwefligsäure-anhydrid	

b.	$(NH^4)^6Mo^7O^{24}$	=	$7MoO^3$	+	$6NH^3$	+	$3H^2O$	
	Molybdänsaures Ammonium (Ammoniumheptamolybdat)		Molybdänsäure-anhydrid		Ammoniak		Wasser	

Das Molybdänsäureanhydrid stellt ein weifses, in der Hitze vorübergehend gelb werdendes Pulver dar, das in Wasser und in Säuren schwer löslich ist. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und sublimiert in glänzenden Blättchen. In Ammoniak, Kali- und Natronlauge ist es löslich, damit molybdänsaure Salze liefernd (a). Versetzt man die Lösung von molybdänsaurem Kalium oder Natrium mit Salzsäure, so scheidet sich ein weifser Niederschlag ab von Molybdänsäure (b).

a.	MoO^3	+	$2KOH$	=	K^2MoO^4	+	H^2O
	Molybdänsäure-anhydrid		Kaliumhydroxyd		Molybdänsaures Kalium (Kaliummolybdat)		Wasser

b.	K^2MoO^4	+	$2HCl$	=	H^2MoO^4	+	$2KCl$
	Molybdänsaures Kalium (Kaliummolybdat)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Molybdänsäure		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Molybdänsaure Salze.

Sie leiten sich ab teils von der normalen Molybdänsäure H^2MoO^4, teils von den sogenannten Polymolybdänsäuren, die im freien Zustande nicht bekannt sind; sie entstehen, indem aus 2 oder mehreren Molekülen normaler Molybdänsäure Wasser austritt. Das wichtigste Salz ist das

Molybdänsaure Ammonium (Ammoniumheptamolybdat).

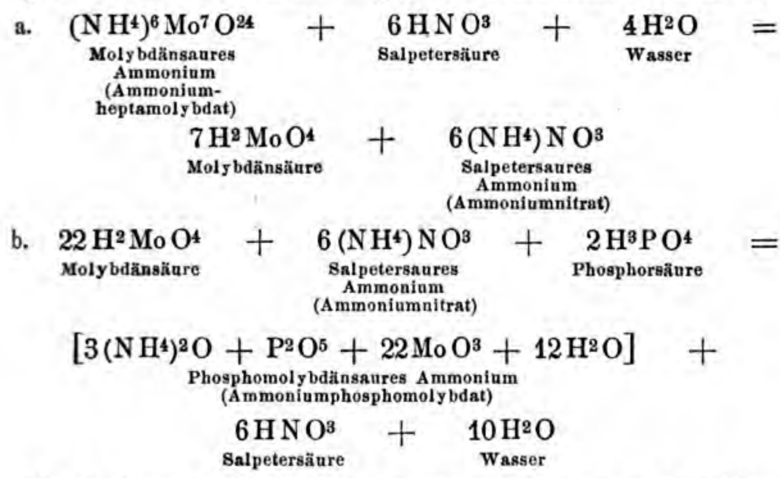
$$(NH^4)^6Mo^7O^{24} . 4H^2O.$$

Darstellung. Man löst Molybdänsäureanhydrid in Ammoniakflüssigkeit und verdampft bei gelinder Wärme zur Krystallisation.

$$7\,MoO^3 + 6\,NH^3 + 3\,H^2O = (NH^4)^6Mo^7O^{24}$$

Molybdänsäureanhydrid — Ammoniak — Wasser — Molybdänsaures Ammonium (Ammoniumheptamolybdat)

Eigenschaften. 1) Das molybdänsaure Ammonium wird zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Phosphorsäure angewendet. Zu diesem Zwecke wird die Lösung des molybdänsauren Ammoniums mit Salpetersäure versetzt, wodurch Molybdänsäure ausschieden wird (a), die sich in überschüssiger Salpetersäure farblos löst. Bringt man nun Phosphorsäure oder ein lösliches phosphorsaures Salz hinzu, so wird die Flüssigkeit gelb, und beim Erwärmen auf 50° scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag von phosphomolybdänsaurem Ammonium ab (b), der in Ammoniak löslich ist.



a. $$(NH^4)^6Mo^7O^{24} + 6\,HNO^3 + 4\,H^2O =$$

Molybdänsaures Ammonium (Ammoniumheptamolybdat) — Salpetersäure — Wasser

$$7\,H^2MoO^4 + 6\,(NH^4)NO^3$$

Molybdänsäure — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

b. $$22\,H^2MoO^4 + 6\,(NH^4)NO^3 + 2\,H^3PO^4 =$$

Molybdänsäure — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat) — Phosphorsäure

$$[3\,(NH^4)^2O + P^2O^5 + 22\,MoO^3 + 12\,H^2O] +$$

Phosphomolybdänsaures Ammonium (Ammoniumphosphomolybdat)

$$6\,HNO^3 + 10\,H^2O$$

Salpetersäure — Wasser

2) Kocht man phosphomolybdänsaures Ammonium mit Königswasser und läſst die Lösung freiwillig verdunsten, so scheiden sich gelbe Prismen aus von freier Phosphomolybdänsäure: $(2\,H^3PO^4 + 22\,MoO^3 + 25\,H^2O)$. Sie sind in Wasser leicht löslich und die Lösung gibt mit Kalium- und Ammoniumsalzen gelbe Niederschläge von phosphomolybdänsaurem Kalium und Ammonium. Auch die meisten Alkaloide werden dadurch gelb gefällt.

H. Goldgruppe.

Gold Au, Platin Pt, Palladium Pd, Ruthenium Ru, Rhodium Rh, Iridium Ir, Osmium Os.

Gold. Au.

Atomgewicht = 196,2; ein- und dreiwertig.

Vorkommen. Das Gold findet sich meist gediegen, mit geringen Mengen Silber, Kupfer, Eisen und anderen Metallen gemengt. Auch kommt es mit Tellur und Silber verbunden als Schrifterz in der Natur vor.

Darstellung. 1) Enthält das Kupfer und Silber haltende Gold mindestens 25 Prozent Gold und höchstens 10 Prozent Kupfer, so wird reines Gold durch den Affinierungsprozefs gewonnen. Man behandelt die Legierung mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme; es löst sich schwefelsaures Silber und schwefelsaures Kupfer unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid, während Gold ungelöst bleibt (a). Um aus dem schwefelsauren Silber das Silber zu gewinnen, läfst man dasselbe aus der Lösung krystallisieren, löst die Krystalle in Wasser und stellt einen Kupferstreifen in die Lösung. Das Silber fällt heraus und schwefelsaures Kupfer geht in Lösung (b).

a. $\underset{\text{Gold}}{x\,Au} + \underset{\text{Silber}}{Ag^2} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4\,H^2SO^4} =$

$\underset{\text{Gold}}{x\,Au} + \underset{\text{Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)}}{Ag^2SO^4} + \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)}}{CuSO^4} + \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)}}{2\,SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O}$

b. $\underset{\text{Schwefelsaures Silber (Silbersulfat)}}{Ag^2SO^4} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)}}{CuSO^4} + \underset{\text{Silber}}{Ag^2}$

2) Man behandelt das silber- und kupferhaltige Gold, wie Goldmünzen, Schmuckgegenstände mit Salpetersalzsäure (Königswasser); das Gold löst sich als Goldchlorid, Kupfer und etwa vorhandenes Blei lösen sich als Chlorverbindungen, während Silber als Chlorsilber ungelöst bleibt (a). Ist die Lösung bleifrei, so fällt man das Gold durch schwefelsaures Eisenoxydul, wobei sich schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid bildet (b); oder man kocht die Lösung mit Oxalsäure, welche sich mit dem Goldchlorid umsetzt in Kohlensäureanhydrid, Chlorwasserstoff und sich abscheidendes Gold (c). Ist die

Lösung bleihaltig, so wird das Gold mittels salzsäurehaltiger Eisenchlorürlösung gefällt; es entsteht dabei Eisenchlorid (d), das mit Chlorblei und Chlorkupfer gelöst bleibt.

a. Au	+	$3Ag$	+	$3Cu$	+	$4(HNO^3 + 3HCl)$	=	
Gold		Silber		Kupfer		Salpetersalzsäure (Königswasser)		
$AuCl^3$	+	$3AgCl$	+	$3CuCl^2$	+			
Goldchlorid (Aurichlorid)		Chlorsilber (Silberchlorid)		Kupferchlorid (Cuprichlorid)				
$8H^2O$	+	$4NO$						
Wasser		Stickoxyd						
		$2O^2$ — $4NO^2$						
		Sauerstoff der Luft — Stickstoffdioxyd						

b. $2AuCl^3$	+	$6FeSO^4$	=	Au^2	+	$2Fe^2(SO^4)^3$	+	Fe^2Cl^6
Goldchlorid (Aurichlorid)		Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)		Gold		Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)		Eisenchlorid (Ferrichlorid)
c. $2AuCl^3$	+	$3C^2H^2O^4$	=	Au^2	+	$6CO^2$	+	$6HCl$
Goldchlorid (Aurichlorid)		Oxalsäure		Gold		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)
d. $2AuCl^3$	+	$6FeCl^2$	=	Au^2	+	$3Fe^2Cl^6$		
Goldchlorid (Aurichlorid)		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Gold		Eisenchlorid (Ferrichlorid)		

Eigenschaften. Das Gold ist im fein verteilten Zustande ein braunrotes Pulver, im kompakten ein gelbes, glänzendes Metall, das erst bei sehr hoher Temperatur schmilzt, sehr dehnbar ist und sich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure nicht löst, wohl aber in Salpetersalzsäure (Königswasser) und in Chlorwasser zu Goldchlorid (a). Durch schweflige Säure, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenchlorür, Oxalsäure und durch viele Metalle wird es aus seinen Lösungen gefällt (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Gold Nr. 2 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b, c und d.*

Sauerstoffverbindungen des Goldes.

Goldoxydul	Au^2O
Goldoxyd	Au^2O^3
Goldhydroxyd	$Au(OH)^3$.

Goldoxydul (Goldmonoxyd).

Au^2O.

Molekulargewicht = 408,4.

Darstellung. Behandelt man Goldchlorür mit kalter verdünnter Kalilauge, so scheidet sich Goldoxydul ab und Chlorkalium ist gelöst.

$$2\,AuCl + 2\,KOH = Au^2O + 2\,KCl + H^2O$$

Goldchlorür (Aurochlorid)	Kaliumhydroxyd	Goldoxydul	Chlorkalium (Kaliumchlorid)	Wasser

Eigenschaften. 1) Das Goldoxydul stellt ein dunkelviolettes Pulver dar, das von Salpetersäure und Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Salzsäure zerlegt es in Goldchlorid und Gold.

$$3\,Au^2O + 6\,HCl = 2\,AuCl^3 + 4\,Au + 3\,H^2O$$

Goldoxydul	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Goldchlorid (Aurichlorid)	Gold	Wasser

2) Das Goldoxydul bildet auf indirektem Wege einige Doppelsalze, wie das unterschwefligsaure Goldoxydul-Natrium. Man stellt dieses dar, indem man eine Auflösung von Goldchlorid nach und nach zu einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium setzt. Beim Vermischen mit Weingeist scheidet sich obiges Doppelsalz, gemengt mit Chlornatrium, und tetrathionsaurem Natrium aus, und wird von letzterem durch wiederholtes Auflösen und Fällen mit Weingeist befreit.

$$2\,AuCl^3 + 8\,(Na^2S^2O^3 . 5\,H^2O) = Au^2S^2O^3 . 3\,Na^2S^2O^3 . 4\,H^2O$$

Goldchlorid (Aurichlorid)	Unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat)	Unterschwefligsaures Goldoxydul-Natrium (Natriumaurothiosulfat)

$$+ 2\,Na^2S^4O^6 + 6\,NaCl + 36\,H^2O$$

Tetrathionsaures Natrium (Natriumtetrathionat)	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Wasser

Goldoxyd (Goldtrioxyd).

AuO^3.

Molekulargewicht = 440,3.

Darstellung. 1) Wird Goldhydroxyd auf 100° erhitzt, so entweicht Wasser und Goldoxyd bleibt zurück.

$$2\,Au(OH)^3 = Au^2O^3 + 3\,H^2O$$

Goldhydroxyd	Goldoxyd	Wasser

2) Wird Goldchloridlösung mit kohlensaurem Natrium erhitzt, so entweicht Kohlensäureanhydrid und Goldoxyd scheidet sich ab.

$$2\,AuCl^3 + 3\,Na^2CO^3 = Au^2O^3 + 6\,NaCl + 3\,CO^2$$

Goldchlorid (Aurichlorid)	Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)	Goldoxyd	Chlornatrium (Natriumchlorid)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Eigenschaften. 1) Das Goldoxyd ist ein schwarzbraunes Pulver, das bei stärkerem Erhitzen in Gold und Sauerstoff zerfällt.

$2Au^2O^3$	=	$2Au^2$	+	$3O^2$
Goldoxyd		Gold		Sauerstoff

2) In Salzsäure löst es sich als Goldchlorid.

Au^2O^3	+	$6HCl$	=	$2AuCl^3$	+	$3H^2O$
Goldoxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Goldchlorid (Aurichlorid)		Wasser

Goldhydroxyd (Goldsäure).

$Au(OH)^3$.

Molekulargewicht = 247,2.

Darstellung. Versetzt man eine Goldchloridlösung mit überschüssigem Magnesiumoxyd, so bildet sich unlösliches Goldoxyd-Magnesium (goldsaures Magnesium) (a). Wird dieses mit Salpetersäure behandelt, so löst sich salpetersaures Magnesium auf und Goldhydroxyd bleibt zurück (b).

a.	$2AuCl^3$	+	$4MgO$	=	$Mg(AuO^2)^2$	+	$3MgCl^2$		
	Goldchlorid (Aurichlorid)		Magnesiumoxyd		Goldoxyd-Magnesium (Magnesiumaurat)		Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		
b.	$Mg(AuO^2)^2$	+	$2HNO^3$	+	$2H^2O$	=	$Mg(NO^3)^2$	+	$2Au(OH)^3$
	Goldoxyd-Magnesium (Magnesiumaurat)		Salpetersäure		Wasser		Salpetersaures Magnesium (Magnesiumnitrat)		Goldhydroxyd

Eigenschaften. 1) Das Goldhydroxyd stellt ein braunes Pulver dar, das am Lichte und beim Erhitzen auf 100° in Gold, Wasser und Sauerstoff zerfällt.

$4Au(OH)^3$	=	$4Au$	+	$6H^2O$	+	$3O^2$
Goldhydroxyd		Gold		Wasser		Sauerstoff

2) Es ist eine schwache Base und wird von Sauerstoffsäuren nur wenig angegriffen. In Salzsäure löst es sich als Goldchlorid (a). Gegen starke Basen verhält es sich wie eine Säure. So wird es von ätzenden Alkalien gelöst unter Bildung von goldsauren Salzen, Auraten (b).

a.	$Au(OH)^3$	+	$3HCl$	=	$AuCl^3$	+	$3H^2O$
	Goldhydroxyd		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Goldchlorid (Aurichlorid)		Wasser
b.	$Au(OH)^3$	+	KOH	=	$KAuO^2$	+	$2H^2O$
	Goldhydroxyd		Kaliumhydroxyd		Goldsaures Kalium (Kaliumaurat)		Wasser

3) Mit Ammoniak oder einer Lösung von kohlensaurem Ammonium übergossen verwandelt es sich in ein gelbbraunes Pulver, das beim Erwärmen, Stofs oder Schlag heftig explodiert und deshalb Knallgold heifst.

$$\underset{\text{Goldhydroxyd}}{2Au(OH)^3} + \underset{\text{Ammoniak}}{4NH^3} = \underset{\text{Goldoxyd-Ammoniak (Knallgold)}}{Au^2O^3 . 4NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Gold und Chlor.

Goldchlorür $Au Cl$
Goldchlorid $Au Cl^3$.

Goldchlorür (Aurochlorid).

$Au Cl$.

Molekulargewicht = 231,7.

Darstellung. Beim Erhitzen von Goldchlorid auf 180° entweicht Chlor und Goldchlorür bleibt zurück.

$$\underset{\text{Goldchlorid (Aurichlorid)}}{Au Cl^3} = \underset{\text{Goldchlorür (Aurochlorid)}}{Au Cl} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2}$$

Eigenschaften. 1) Das Goldchlorür ist ein gelbes, hygroskopisches Pulver, das mit Wasser erhitzt in Goldchlorid und Gold zerfällt.

$$\underset{\text{Goldchlorür (Aurochlorid)}}{3 Au Cl} = \underset{\text{Gold}}{2 Au} + \underset{\text{Goldchlorid (Aurichlorid)}}{Au Cl^3}$$

2) Beim Behandeln mit Kalilauge wird es in Goldoxydul verwandelt.

Formel siehe bei Darstellung von Goldoxydul.

Goldchlorid (Aurichlorid).

$Au Cl^3$.

Molekulargewicht = 302,7.

Darstellung. 1) Wird Blattgold auf 300° in trocknem Chlorgase erhitzt, so sublimiert Goldchlorid in rötlichen Krystallen.

$$\underset{\text{Gold}}{2 Au} + \underset{\text{Chlor}}{3 Cl^2} = \underset{\text{Goldchlorid (Aurichlorid)}}{2 Au Cl^3}$$

2) Man löst Gold in Salpetersalzsäure (Königswasser) und konzentriert die Lösung; es krystallisiert Goldchlorid - Chlorwasserstoff heraus (a). Wird diese Verbindung erhitzt, so entweicht Chlorwasserstoff und Chlor, und es bleibt ein Gemenge von Goldchlorid und Goldchlorür zurück (b). Um das Goldchlorür zu zersetzen, kocht man die wässerige Lösung, wobei dasselbe in Goldchlorid und Gold zer-

fällt (c). Nach dem Abfiltrieren des Goldes ver... Lösung im Wasserbade zur Krystallisation. Das Goldchl... lisiert mit 2 Molekülen Wasser. Wird die Lösung zur Trock... dampft und der Rückstand auf 150° erhitzt, so erhält man wasserfreies Goldchlorid.

a. $2Au + 2(HNO^3 + 4HCl) + 6H^2O =$

Gold (2 . 196,2); Salpetersalzsäure (Königswasser); Wasser

$2(AuCl^3 . HCl . 5H^2O) + 2NO$

Goldchlorid-Chlorwasserstoff (Wasserstoffgoldchlorid); Stickoxyd

$O^2 — 2NO^2$

Sauerstoff der Luft; Stickstoffdioxyd

b. $2(AuCl^3 . HCl . 5H^2O) = AuCl^3 + AuCl$

Goldchlorid-Chlorwasserstoff (Wasserstoffgoldchlorid); Goldchlorid (Aurichlorid); Goldchlorür (Aurochlorid)

$+ Cl^2 + 2HCl + 10H^2O$

Chlor; Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid); Wasser

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Goldchlorürs Nr. 1.*

Eigenschaften. 1) Das wasserfreie Goldchlorid stellt eine rote, krystallinische, hygroskopische Masse dar, die sich in Wasser, Weingeist und Aether löst. Beim Erhitzen auf 180° entweicht Chlor und es bildet sich Goldchlorür, bei stärkerem Erhitzen entweicht alles Chlor und Gold bleibt zurück.

Formel siehe bei Darstellung von Goldchlorür.

2) Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut und organische Gewebe am Lichte purpurfarben.

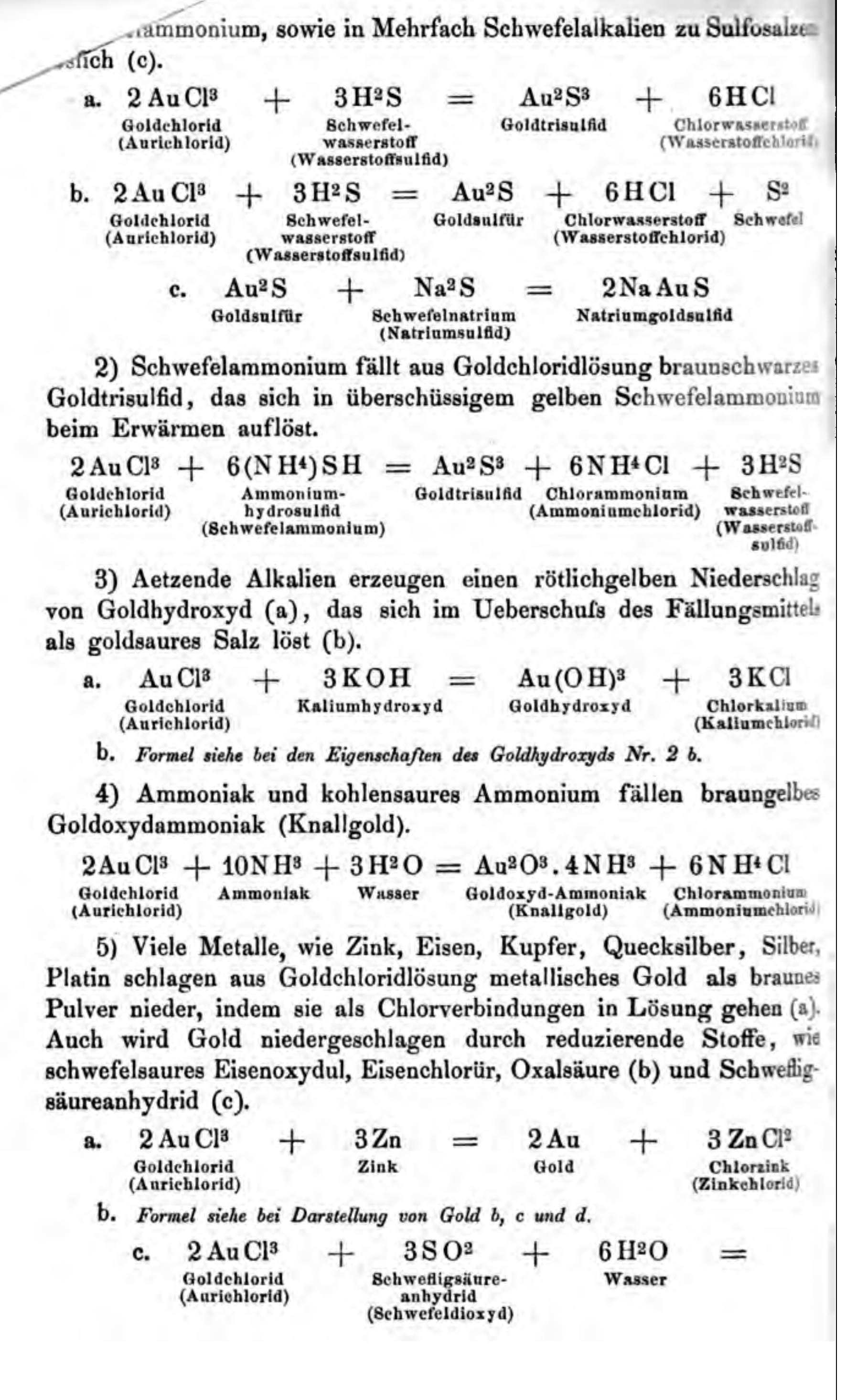
3) Das Goldchlorid verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu einer krystallisierbaren Verbindung, dem Goldchlorid-Chlorwasserstoff. Er entsteht beim Auflösen von Gold in Königswasser und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation (a). Auch mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle und mit Chlorammonium gibt das Goldchlorid krystallisierbare Doppelsalze, die beim Zusammenbringen der betreffenden Salze und Abdampfen zur Krystallisation erhalten werden (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Goldchlorid Nr. 2 a.*

b. $NaCl + AuCl^3 + 2H^2O = NaAuCl^4 . 2H^2O$

Chlornatrium (Natriumchlorid); Goldchlorid (Aurichlorid); Wasser; Goldchlorid-Chlornatrium (Natriumgoldchlorid)

Verhalten des Goldchlorids gegen Reagentien. 1) Schwefelwasserstoff scheidet aus kalter Lösung von Goldchlorid schwarzbraunes Goldsulfid aus (a); aus siedender Lösung wird Goldsulfür und Schwefel gefällt (b). Beide Niederschläge sind in gelbem



...ammonium, sowie in Mehrfach Schwefelalkalien zu Sulfosalze... ...slich (c).

a. $2\,AuCl^3 + 3\,H^2S = Au^2S^3 + 6\,HCl$

Goldchlorid (Aurichlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Goldtrisulfid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $2\,AuCl^3 + 3\,H^2S = Au^2S + 6\,HCl + S^2$

Goldchlorid (Aurichlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Goldsulfür — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Schwefel

c. $Au^2S + Na^2S = 2\,NaAuS$

Goldsulfür — Schwefelnatrium (Natriumsulfid) — Natriumgoldsulfid

2) Schwefelammonium fällt aus Goldchloridlösung braunschwarzes Goldtrisulfid, das sich in überschüssigem gelben Schwefelammonium beim Erwärmen auflöst.

$2\,AuCl^3 + 6(NH^4)SH = Au^2S^3 + 6\,NH^4Cl + 3\,H^2S$

Goldchlorid (Aurichlorid) — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium) — Goldtrisulfid — Chlorammonium (Ammoniumchlorid) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

3) Aetzende Alkalien erzeugen einen rötlichgelben Niederschlag von Goldhydroxyd (a), das sich im Ueberschufs des Fällungsmittels als goldsaures Salz löst (b).

a. $AuCl^3 + 3\,KOH = Au(OH)^3 + 3\,KCl$

Goldchlorid (Aurichlorid) — Kaliumhydroxyd — Goldhydroxyd — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Goldhydroxyds Nr. 2 b.*

4) Ammoniak und kohlensaures Ammonium fällen braungelbes Goldoxydammoniak (Knallgold).

$2\,AuCl^3 + 10\,NH^3 + 3\,H^2O = Au^2O^3 . 4\,NH^3 + 6\,NH^4Cl$

Goldchlorid (Aurichlorid) — Ammoniak — Wasser — Goldoxyd-Ammoniak (Knallgold) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

5) Viele Metalle, wie Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber, Platin schlagen aus Goldchloridlösung metallisches Gold als braunes Pulver nieder, indem sie als Chlorverbindungen in Lösung gehen (a). Auch wird Gold niedergeschlagen durch reduzierende Stoffe, wie schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenchlorür, Oxalsäure (b) und Schwefligsäureanhydrid (c).

a. $2\,AuCl^3 + 3\,Zn = 2\,Au + 3\,ZnCl^2$

Goldchlorid (Aurichlorid) — Zink — Gold — Chlorzink (Zinkchlorid)

b. *Formel siehe bei Darstellung von Gold b, c und d.*

c. $2\,AuCl^3 + 3\,SO^2 + 6\,H^2O =$

Goldchlorid (Aurichlorid) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser

$2Au$	+	$3H^2SO^4$	+	$6HCl$
Gold		Schwefelsäure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

6) Versetzt man eine verdünnte Lösung von Goldchlorid mit Zinnchlorürlösung, welche etwas Zinnchlorid enthält, so erhält man einen purpurfarbenen Niederschlag (Cassiusscher Goldpurpur), der ein Gemenge von metallischem Gold mit Zinnsäure darstellt. Das Zinnchlorür reduziert nämlich das Goldchlorür zu Gold und wird dadurch zu Zinnchlorid (a). Dieses zersetzt sich aber mit Wasser in Chlorwasserstoff und sich ausscheidende Zinnsäure (b).

a.	$2AuCl^3$	+	$3SnCl^2$	=	$2Au$	+	$3SnCl^4$	
	Goldchlorid (Aurichlorid)		Zinnchlorür (Stannochlorid)		Gold		Zinnchlorid (Stannichlorid)	
b.	$SnCl^4$	+	$3H^2O$	=	H^2SnO^3	+	$4HCl$	
	Zinnchlorid (Stannichlorid)		Wasser		Zinnsäure		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	

7) Jodkalium erzeugt in der Goldchloridlösung einen Niederschlag von Goldjodür mit freiem Jod. Wird der ausgewaschene Niederschlag bei 30 bis 35° getrocknet, so verflüchtigt sich das Jod und gelbes Goldjodür bleibt zurück.

$AuCl^3$	+	$3KJ$	=	AuJ	+	J^2	+	$3KCl$
Goldchlorid (Aurichlorid)		Jodkalium (Kaliumjodid)		Goldjodür (Aurojodid)		Jod		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Deutsche Pharmac. Auro-Natrium chloratum.

Darstellung. 65 gr reines Gold löse man unter gelindem Erwärmen in einem Gemisch von 65 Teilen Salpetersäure und 240 Teilen Salzsäure. Die Lösung verdünne man mit 200 Teilen Wasser und löse darin auf 100 Teile reines, ausgetrocknetes Chlornatrium. Die klare Flüssigkeit bringe man unter Umrühren im Wasserbade zur Trockne.

Beim Auflösen des Goldes bildet sich Chlorgold-Chlorwasserstoff und Stickoxyd wird frei, das Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht (a). Wird die Lösung mit Chlornatrium eingedampft, so entsteht Chlorgold-Chlornatrium und Chlorwasserstoff, welch' letzterer entweicht, während das Doppelsalz mit überschüssigem Chlornatrium zurückbleibt (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Goldchlorid Nr. 2 a.*

b.	$AuCl^3.HCl$	+	$NaCl$	+	$2H^2O$	=	$AuCl^3.NaCl.2H^2O$	+	HCl	
	Chlorgold-Chlorwasserstoff (Wasserstoff-goldchlorid)		Chlornatrium (Natriumchlorid) (58,5)		Wasser		Chlorgold-Chlornatrium (Natriumaurichlorid) (397,2)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	

1 Atom Gold (= 196,2) gibt 1 Molekül Chlorgold-Chlornatrium (= 397,2), demnach geben 65 Teile Gold:

$$\overset{Au}{196{,}2} : \overset{AuCl^3.NaCl.2H^2O}{397{,}2} = \overset{Au}{65} : x$$

$$x = 131{,}5 \text{ Teile Chlorgold-Chlornatrium.}$$

397,2 Teile des Doppelsalzes enthalten 58,5 Teile Chlornatrium, demnach sind in 131,5 Teilen des ersteren enthalten:

$$\underset{397,2}{AuCl^3.NaCl.2H^2O} : \underset{58,5}{NaCl} = \underset{131,5}{AuCl^3.NaCl.2H^2O} : x$$

x = 19,3 Teile Chlornatrium.

Es wurden aber 100 Teile Chlornatrium bei der Darstellung des Präparates verwendet. Es müssen daher 100 — 19,3 = 80,7 Teile Chlornatrium ungebunden sein.

Prüfung. 1) Goldgelbes Pulver, das in 2 Teilen Wasser vollständig, in Weingeist aber nur zum Teil löslich ist. Beim Glühen wird es zersetzt, indem ein Gemenge von Gold und Chlornatrium zurückbleibt und Wasser und Chlor entweichen.

$$2(AuCl^3.NaCl.2H^2O) + xNaCl = 2Au + xNaCl + 3Cl^2 + 4H^2O$$

Goldchlorid-Chlornatrium (Natriumaurichlorid) — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Gold — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Chlor — Wasser

2) Es darf bei Annäherung eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes keinen Nebel geben. Enthält das Präparat noch Chlorgold-Chlorwasserstoff, so verdunsten bei Gegenwart von Chlornatrium stets Spuren von Chlorwasserstoff (a), und diese erzeugen mit Ammoniak weifse Nebel von Chlorammonium (b).

a. *Formel siehe oben bei Darstellung von Auro-Natrium chloratum b.*

b. $$HCl + NH^3 = NH^4Cl$$

Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Ammoniak — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

3) 0,5 gr im bedeckten Porzellantiegel langsam zum Glühen erhitzt müssen nach dem Auslaugen des Rückstandes mit Wasser mindestens 0,150 gr = 30 Proz. Gold hinterlassen.

Formel siehe oben Nr. 1.

Von 65 Teilen Gold werden 131,5 + 80,7 = 212,2 Teile Goldsalz erhalten (siehe oben bei Darstellung von Auro-Natrium chloratum). 0,5 gr des Goldsalzes müssen daher enthalten:

$$212,5 : \overset{Au}{65} = 0,5 : x; \quad x = 0,152 \text{ gr Gold.}$$

Die Pharmacopoe verlangt 0,150 gr Gold.

Gold und Cyan.

Goldcyanür (Aurocyanid).

$$Au(CN) = AuCy.$$

Molekulargewicht = 222,2.

Darstellung. 1) Leitet man in eine Lösung von Goldchlorid Cyanwasserstoff und hierauf Schwefligsäureanhydrid, so scheidet sich Goldcyanür ab unter Bildung von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure.

$$AuCl^3 + H(CN) + SO^2 + 2H^2O =$$

Goldchlorid (Aurichlorid) — Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser

$$Au(CN) + 3HCl + H^2SO^4$$

Goldcyanür (Aurocyanid) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Schwefelsäure

2) Wird die Lösung von Kaliumgoldcyanür mit Salzsäure eingedampft, so scheidet sich Goldcyanür aus unter Bildung von Chlorkalium und Cyanwasserstoff.

$$KAu(CN)^2 + HCl = Au(CN) + KCl + H(CN)$$

Kaliumgoldcyanür — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Goldcyanür (Aurocyanid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

Eigenschaften. Das Goldcyanür stellt ein gelbes Pulver dar, das sich in Cyankaliumlösung als Kaliumgoldcyanür löst (a). Dieses Doppelsalz erhält man auch beim Kochen von fein verteiltem Gold in Cyankaliumlösung bei Luftzutritt (b), sowie beim Lösen von Goldoxyd-Ammoniak (Knallgold) in einer Lösung von Cyankalium. Beim Verdampfen der Lösung erhält man farblose Krystalle des Doppelsalzes (c). Dasselbe wird zur galvanischen Vergoldung benützt.

a. $$Au(CN) + K(CN) = KAu(CN)^2$$

Goldcyanür (Aurocyanid) — Cyankalium (Kaliumcyanid) — Kaliumgoldcyanür

b. $$4Au + 8K(CN) + 2H^2O + O^2 = 4KAu(CN)^2 + 4KOH$$

Gold — Cyankalium (Kaliumcyanid) — Wasser — Sauerstoff — Kaliumgoldcyanür — Kaliumhydroxyd

c. $$Au^2O^3.4NH^3 + 4K(CN) + H^2O =$$

Goldoxyd-Ammoniak (Knallgold) — Cyankalium (Kaliumcyanid) — Wasser

$$2KAu(CN)^2 + 2KOH + 4NH^3 + O^2$$

Kaliumgoldcyanür — Kaliumhydroxyd — Ammoniak — Sauerstoff

Goldcyanid (Auricyanid).

$$Au(CN)^3 = AuCy^3.$$

Darstellung. Wird eine Lösung von Kaliumgoldcyanid mit Salzsäure versetzt und abgedampft, so erhält man farblose Tafeln von Goldcyanid.

$$KAu(CN)^4 + HCl = Au(CN)^3 + KCl + H(CN)$$

Kaliumgoldcyanid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Goldcyanid (Auricyanid) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Cyanwasserstoff (Wasserstoffcyanid)

Kaliumgoldcyanid.

$$2[Au(CN)^3.K(CN)].3H^2O = 2KAu(CN)^4.3H^2O.$$

Darstellung. Werden heiſse Lösungen von Goldchlorid und Cyankalium gemischt, so krystallisiert beim Erkalten Kaliumgoldcyanid in farblosen Tafeln. Es wird zu galvanischer Vergoldung benützt.

$$2AuCl^3 + 8K(CN) + 3H^2O =$$

Goldchlorid (Aurichlorid) — Cyankalium (Kaliumcyanid) — Wasser

$$2[KAu(CN)^4].3H^2O + 6KCl$$

Kaliumgoldcyanid — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Platin. Pt.

Atomgewicht = 196,7; zwei- und vierwertig.

Vorkommen. Das Platin findet sich stets gediegen, meist in Körnern, begleitet von Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium und Osmium. Letztere Metalle heifsen deshalb auch Platinerzmetalle. Auch ist demselben oft Gold, Silber, Kupfer, Eisen beigemengt.

Darstellung. 1) Wird Ammoniumplatinchlorid geglüht, so entweichen Chlorammonium und Chlor und Platin bleibt als schwammige Masse (Platinschwamm) zurück.

$$\underset{\text{Ammoniumplatinchlorid}}{(NH^4)^2PtCl^6} = \underset{\text{Platin}}{Pt} + \underset{\substack{\text{Chlorammonium}\\ \text{(Ammoniumchlorid)}}}{2NH^4Cl} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl^2}$$

2) Stellt man in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Platinchlorid eine Eisen- oder Zinkstange, so scheidet sich Platin in fein verteiltem Zustande als schwarzes Pulver (Platinmohr, Platinschwarz) ab und Eisenchlorür oder Zinkchlorid wird gelöst.

$$\underset{\substack{\text{Platinchlorid-}\\ \text{Chlorwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffplatinchlorid)}}}{PtCl^4 . 2HCl} + \underset{\text{Zink}}{3Zn} = \underset{\substack{\text{Chlorzink}\\ \text{(Zinkchlorid)}}}{3ZnCl^2} + \underset{\text{Platin}}{Pt} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

3) Erhitzt man Platinchloridlösung mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natrium bei Gegenwart von Zucker oder Weinsäure, so werden letztere Stoffe oxydiert und Platin scheidet sich als schwarzes Pulver (Platinmohr) aus.

$$\underset{\substack{\text{Platinchlorid-}\\ \text{Chlorwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffplatinchlorid)}}}{PtCl^4 . 2HCl} + \underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\ \text{Natrium}\\ \text{(Natriumcarbonat)}}}{3Na^2CO^3} = \underset{\text{Platin}}{Pt} + \underset{\substack{\text{Chlornatrium}\\ \text{(Natriumchlorid)}}}{6NaCl}$$

$$+ \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\ \text{anhydrid}\\ \text{(Kohlendioxyd)}}}{3CO^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

Eigenschaften. Das Platin ist im kompakten Zustande ein weifses, dehnbares und schweifsbares Metall, in einfachen Säuren unlöslich. In Königswasser löst es sich zu Platinchlorid-Chlorwasserstoff (siehe unten). Von Alkalien wird es in der Glühhitze angegriffen, auch bildet es mit leicht schmelzbaren Metallen, sowie auch mit Phosphor und Silicium schmelzbare Verbindungen. Das Platin ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar.

Platinschwamm, sowie Platinmohr, auch Platinschwarz genannt, ist Platin in fein verteiltem Zustande. Ersterer stellt eine graue, schwammige Masse dar, letzteres ein schwarzes Pulver. Beide ver-

dichten Sauerstoff an ihrer Oberfläche schon bei gewöhnlicher Temperatur und ozonisieren denselben teilweise. Auch das kompakte Platin erhält diese Eigenschaft, wenn man dasselbe erwärmt. Das Platin vermag deshalb energische Oxydationswirkungen hervorzubringen, ohne selbst dabei eine Veränderung zu erleiden. So bewirkt fein verteiltes Platin die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Weingeistes zu Aldehyd und Essigsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure. Man bezeichnet diese Wirkungen als katalytische oder Kontaktwirkungen.

Sauerstoffverbindungen des Platins.

Platinoxydul	PtO
Platinhydroxydul	$Pt(OH)^2$
Platinoxyd	PtO^2
Platinhydroxyd	$Pt(OH)^4$.

Platinoxydul.

PtO.

Molekulargewicht = 212,7.

Darstellung. Bei vorsichtigem Erhitzen von Platinhydroxydul entweicht Wasser und Platinoxydul bleibt als graues Pulver zurück, das stärker erhitzt in Platin und Sauerstoff zerfällt.

$$\underset{\text{Platinhydroxydul}}{Pt(OH)^2} = \underset{\text{Platinoxydul}}{PtO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Platinhydroxydul.

$$Pt(OH)^2 = Pt\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Molekulargewicht = 230,7.

Darstellung. Wird Platinchlorür mit Kalilauge erwärmt, so bildet sich Platinhydroxydul und Chlorkalium.

$$\underset{\substack{\text{Platinchlorür}\\\text{(Platinochlorid)}}}{PtCl^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Platinhydroxydul}}{Pt(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Chlorkalium}\\\text{(Kaliumchlorid)}}}{2KCl}$$

Eigenschaften. Das Platinhydroxydul ist ein schwarzes Pulver, das beim vorsichtigen Erhitzen Wasser abgibt und zu Platinoxydul wird (siehe oben). Es ist eine schwache Base und bildet mit nur wenig Sauerstoffsäuren Platinoxydulsalze (Platinosalze), die nur wenig beständig sind.

Platinoxyd.

$$PtO^2 = Pt^{IV}\begin{cases}O'' \\ O''\end{cases}$$

Molekulargewicht = 228,7.

Darstellung. Wird Platinhydroxyd schwach geglüht, so bleibt Platinoxyd als ein schwarzes Pulver zurück, das bei stärkerem Erhitzen in Platin und Sauerstoff zerfällt.

$$\underset{\text{Platinhydroxyd}}{Pt(OH)^4} = \underset{\text{Platinoxyd}}{PtO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Platinhydroxyd.

$$Pt(OH)^4 = Pt^{IV}\begin{cases}O''-H' \\ O''-H' \\ O''-H' \\ O''-H'\end{cases}$$

Molekulargewicht = 264,7.

Darstellung. Kocht man Platinchlorid-Chlorwasserstoff mit überschüssiger Natronlauge, so geht Natrium-Platinoxyd in Lösung (a). Wird die Lösung mit Essigsäure übersättigt, so scheidet sich Platinhydroxyd in weifsen Flocken aus (b), die beim Trocknen gelblich werden.

a. $$\underset{\substack{\text{Platinchlorid-}\\\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffplatinchlorid)}}}{3(PtCl^4.2HCl)} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{20NaOH} =$$

$$\underset{\substack{\text{Natriumplatinoxyd}\\\text{(Natriumplatinat)}}}{Na^2O.3PtO^2} + \underset{\substack{\text{Chlornatrium}\\\text{(Natriumchlorid)}}}{18NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{13H^2O}$$

b. $$\underset{\substack{\text{Natriumplatinoxyd}\\\text{(Natriumplatinat)}}}{Na^2O.3PtO^2} + \underset{\text{Essigsäure}}{2C^2H^4O^2} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O} =$$

$$\underset{\text{Platinhydroxyd}}{3Pt(OH)^4} + \underset{\substack{\text{Essigsaures Natrium}\\\text{(Natriumacetat)}}}{2NaC^2H^3O^2}$$

Eigenschaften. Das Platinhydroxyd ist eine schwache Base und bildet mit Sauerstoffsäuren wenige beständige Salze, Platinoxydsalze oder Platinisalze genannt. Auch mit Basen verbindet es sich zu platinsauren Salzen, Platinaten, z. B.: platinsaures Natrium oder Natriumplatinat: $Na^2O.3PtO^2$.

Verbindungen des Platins mit Chlor.

Platinchlorür $PtCl^2$
Platinchlorid $PtCl^4$.

Platinchlorür (Platinochlorid).

$$PtCl^2 = Pt''\begin{matrix}/Cl' \\ \backslash Cl'\end{matrix}$$

Molekulargewicht = 267,7.

Darstellung. Erhitzt man Platinchlorid-Chlorwasserstoff auf 300°, so bleibt Platinchlorür zurück, indem Chlor und Chlorwasserstoff entweichen.

$$\underset{\text{Platinchlorid-Chlorwasserstoff (Wasserstoffplatinchlorid)}}{PtCl^4 . 2HCl} = \underset{\text{Platinchlorür (Platinochlorid)}}{PtCl^2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{2HCl}$$

Eigenschaften. Das Platinchlorür stellt ein graugrünes Pulver dar, das sich in heifser Salzsäure mit roter Farbe löst. Stärker erhitzt zerfällt es in Platin und Chlor. Wird die Lösung des Platinchlorürs mit einer Lösung von Chlorkalium oder Chlorammonium eingedampft, so krystallisieren Doppelsalze, nämlich Kaliumplatinchlorür: K^2PtCl^4 oder Ammoniumplatinchlorür: $(NH^4)^2PtCl^4$.

Platinchlorid (Platinichlorid).

$$PtCl^4 = Pt^{IV}\begin{matrix}/Cl' \\ -Cl' \\ -Cl' \\ \backslash Cl'\end{matrix}$$

Molekulargewicht = 338,7.

Darstellung. Versetzt man eine Lösung von Platinchlorid-Chlorwasserstoff mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich ein Gemenge von Chlorsilber und Platinchlorid-Chlorsilber aus, während Platinchlorid in Lösung ist. Die filtrierte Lösung verdampfe man zur Krystallisation und verdunste zuletzt über Schwefelsäure.

$$\underset{\text{Platinchlorid-Chlorwasserstoff (Wasserstoffplatinchlorid)}}{2(PtCl^4 . 2HCl)} + \underset{\text{Salpetersaures Silber (Silbernitrat)}}{4AgNO^3} =$$

$$\underset{\text{Platinchlorid (Platinichlorid)}}{PtCl^4} + \underset{\text{Platinchlorid-Chlorsilber (Silberplatinchlorid)}}{PtCl^4 . 2AgCl} + \underset{\text{Chlorsilber (Silberchlorid)}}{2AgCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO^3}$$

Eigenschaften. Das Platinchlorid krystallisiert in roten, luftbeständigen Prismen mit 5 Molekülen Krystallwasser. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. In Salzsäure löst es sich zu Platinchlorid-Chlorwasserstoff.

$$\underset{\text{Platinchlorid (Platinichlorid)}}{PtCl^4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{2HCl} = \underset{\text{Platinchlorid-Chlorwasserstoff (Wasserstoffplatinchlorid)}}{H^2PtCl^6}$$

Platinchlorid-Chlorwasserstoff (Wasserstoffplatinchlorid).

$$PtCl^4.2HCl + 6H^2O \quad = \quad H^2PtCl^6.6H^2O.$$

Molekulargewicht = 519,7.

Darstellung. Löst man Platin in Salpetersalzsäure (Königswasser), so bildet sich Platinchlorid-Chlorwasserstoff und Stickoxyd wird frei, das Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht. Die Lösung verdampfe man bei gelinder Wärme zur Krystallisation.

$$\underset{\text{Platin}}{3Pt} + \underbrace{(\underset{\text{Chlorwasserstoff}}{18HCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO^3})}_{\text{Salpetersalzsäure}} + \underset{\text{Wasser}}{10H^2O} =$$

$$\underset{\substack{\text{Platinchlorid-Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffplatinchlorid)}}}{3(PtCl^4.2HCl + 6H^2O)} + \underset{\text{Stickoxyd}}{4NO}$$

$$\underset{\substack{\text{Sauerstoff}\\\text{der Luft}}}{2O^2} — \underset{\substack{\text{Stickstoff-}\\\text{dioxyd}}}{4NO^2}$$

Eigenschaften. 1) Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff bildet braunrote, hygroskopische Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether mit gelbroter Farbe löslich sind. Die wässerige Lösung wird unter dem Namen Platinchlorid als Reagens auf Kalium- und Ammoniumverbindungen benützt.

2) Erhitzt man das Salz, so entweicht zuerst das Krystallwasser, dann Chlor und Chlorwasserstoff unter Zurücklassung von Platinchlorür. Letzteres zerfällt stärker erhitzt in Platin und Chlor.

Formel siehe bei Darstellung von Platinchlorür.

3) Nicht zu verdünnte Lösungen von Kaliumhydroxyd und Kaliumsalzen scheiden auf Zusatz von Platinchlorid-Chlorwasserstoff einen gelben krystallinischen Niederschlag von Platinchlorid-Chlorkalium ab (a); Ammoniumsalze bewirken einen gelben Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid (b). Wird dieser geglüht, so entweichen Chlor und Chlorammonium und Platin bleibt fein verteilt als graue schwammige Masse (Platinschwamm) zurück (c).

a. $$\underset{\substack{\text{Platinchlorid-}\\\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoffplatinchlorid)}}}{PtCl^4.2HCl} + \underset{\substack{\text{Salpetersaures}\\\text{Kalium}\\\text{(Kaliumnitrat)}}}{2KNO^3} = \underset{\substack{\text{Platinchlorid-}\\\text{Chlorkalium}\\\text{(Kaliumplatinchlorid)}}}{PtCl^4.2KCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3}$$

b. $$\underset{\substack{\text{Platinchlorid-}\\\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoff-}\\\text{platinchlorid)}}}{PtCl^4.2HCl} + \underset{\substack{\text{Chlorammonium}\\\text{(Ammoniumchlorid)}}}{2NH^4Cl} = \underset{\substack{\text{Platinchlorid-}\\\text{Chlorammonium}\\\text{(Ammonium-}\\\text{platinchlorid)}}}{PtCl^4.2NH^4Cl} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\\text{(Wasserstoff-}\\\text{chlorid)}}}{2HCl}$$

c. *Formel siehe bei Darstellung von Platin Nr. 1.*

Das Platinchlorid-Chlorkalium, sowie das Platinchlorid-Chlorammonium lassen sich betrachten als Doppelverbindungen von Platinchlorid und Chlorkalium oder Chlorammonium: $PtCl^4 . 2KCl$, $PtCl^4 . 2NH^4Cl$ oder man leitet sie ab von Wasserstoffplatinchlorid: H^2PtCl^6, in welchem die Wasserstoffatome durch Kalium oder Ammonium vertreten werden: K^2PtCl^6, $(NH^4)^2PtCl^6$.

4) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugen in der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs einen schwarzbraunen Niederschlag von Platinsulfid. Dasselbe ist in überschüssigem gelben Schwefelammonium löslich.

$$\underset{\text{Platinchlorid-Chlorwasserstoff (Wasserstoffplatinchlorid)}}{PtCl^4 . 2HCl} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)}}{2H^2S} = \underset{\text{Platinsulfid}}{PtS^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{6HCl}$$

5) Wird kohlensaures Natrium mit einer Lösung von Chlorplatin-Chlorwasserstoff auf 100° längere Zeit erhitzt, so scheidet sich ein braungelber Niederschlag von Natrium-Platinoxyd ab.

$$\underset{\text{Platinchlorid-Chlorwasserstoff (Wasserstoffplatinchlorid)}}{3PtCl^4 . 2HCl} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)}}{10Na^2CO^3} =$$

$$\underset{\text{Natrium-Platinoxyd (Natriumplatinat)}}{Na^2O . 3PtO^2} + \underset{\text{Chlornatrium (Natriumchlorid)}}{18NaCl} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)}}{10CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

6) Viele Metalle, wie Zink, Eisen, Kupfer scheiden aus Platinchlorid-Chlorwasserstoff Platin metallisch ab unter Bildung von Chlormetallen und Freiwerden von Wasserstoff.

Formel siehe bei Darstellung von Platin Nr. 2.

Ammoniumverbindungen des Platins (Platinbasen).

Werden gewisse Salze des Platins mit Ammoniak behandelt, so bildet sich eine Reihe von Verbindungen, in denen stark platinhaltige Basen, bestehend aus Platin und Ammoniak, angenommen werden. Die Salze dieser Platinbasen besitzen grofse Aehnlichkeit mit den Ammoniumverbindungen. Das Platin tritt in diesen Verbindungen entweder zwei- oder vierwertig auf. Im ersteren Falle sind auf 1 Atom Platin 2 oder 4 Moleküle Ammoniak und aufserdem noch 2 Atome eines einwertigen Elementes, wie Chlor, Brom, Jod oder 2 Atome einer einwertigen Atomgruppe, wie OH, NO^3 vorhanden. Diese heifsen, je nachdem sie 2 oder 4 Moleküle Ammoniak besitzen, Verbindungen des Platosammoniums oder Platosbiammoniums; z. B.:

Platosammoniumchlorür $Pt''(NH^3)^2Cl^2 = Pt\left\{\begin{matrix} NH^3Cl \\ NH^3Cl \end{matrix}\right.$

Platosammoniumhydroxyd $Pt''(NH^3)^2(OH)^2 = Pt''\left\{\begin{matrix}NH^3(OH)\\NH^3(OH)\end{matrix}\right.$

Platosdiammoniumchlorid $Pt''(NH^3)^4Cl^2 = Pt''\left\{\begin{matrix}NH^2(NH^4)Cl\\NH^2(NH^4)Cl.\end{matrix}\right.$

Die Ammoniumplatinverbindungen, in welchen das Platin vierwertig auftritt, besitzen ebenfalls auf 1 Atom Platin 2 oder 4 Moleküle Ammoniak, aufserdem aber noch 4 Atome eines einwertigen Elementes oder einer einwertigen Atomgruppe oder 2 Atome einer zweiwertigen Atomgruppe. Diese heifsen, je nachdem sie 2 oder 4 Moleküle Ammoniak enthalten, Verbindungen des Platinammoniums oder des Platindiammoniums; z. B.:

Platinammoniumchlorid $Pt^{IV}(NH^4)^2Cl^4 = Pt^{IV}Cl^2\left\{\begin{matrix}NH^3Cl\\NH^3Cl\end{matrix}\right.$

Platindiammoniumchlorid $Pt^{IV}(NH^4)^4Cl^4 = Pt^{IV}Cl^2\left\{\begin{matrix}NH^2(NH^4)Cl\\NH^2(NH^4)Cl.\end{matrix}\right.$

II. ABTEILUNG.

ORGANISCHE CHEMIE.

Einleitung.

Die organische Chemie beschäftigt sich mit den Verbindungen des Kohlenstoffs und wird deshalb auch Chemie der Kohlenstoffverbindungen genannt. Alle organischen Stoffe enthalten Kohlenstoff. Manche bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, viele enthalten außerdem noch Sauerstoff, wenige auch noch Stickstoff und wieder andere auch noch Schwefel und Phosphor. Die natürlich vorkommenden organischen Stoffe enthalten besonders diese 6 Elemente, während die künstlich dargestellten alle bekannten Elemente enthalten können.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile einer organischen Verbindung wird organische Elementaranalyse genannt.

Um den Kohlenstoff und Wasserstoff quantitativ zu bestimmen, verbrennt man eine kleine Menge der organischen Substanz mit Kupferoxyd (a) oder chromsaurem Blei (b), Körper, welche leicht Sauerstoff abgeben. Der Wasserstoff der Substanz wird zu Wasser oxydiert, das vom Chlorcalcium im Chlorcalciumrohre zurückgehalten wird, der Kohlenstoff der Substanz wird zu Kohlensäureanhydrid verbrannt, das von der Kalilauge im Liebigschen Kugelapparate gebunden wird, indem kohlensaures Kalium entsteht (c). Aus der gefundenen Menge Wasser wird der Wasserstoff berechnet, indem man mit 9 dividiert oder mit 0,1111 multipliziert, denn 1 Molekül Wasser (= 18) enthält 2 Atome Wasserstoff, oder 9 Teile Wasser entsprechen 1 Teil Wasserstoff. Um aus der gefundenen Menge Kohlensäureanhydrid den Kohlenstoff zu berechnen, multipliziert man mit 3 und dividiert mit 11; denn 1 Molekül Kohlensäureanhydrid (= 44) enthält 1 Atom Kohlenstoff (= 12).

a. *Formel siehe Eigenschaften des Kohlenstoffs Nr. 3 a Seite 217.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 b Seite 218.*

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Kohlensäureanhydrids Nr. 4 Seite 221.*

Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs einer organischen Substanz verbrennt man eine kleine Menge derselben mit

Kupferoxyd und leitet das sich entwickelnde Gas in einen mit Quecksilber und etwas konzentrierter Kalilauge gefüllten Meſscylinder; das sich bei der Verbrennung bildende Kohlensäureanhydrid und Wasser wird von der Kalilauge absorbiert, während der Stickstoff sich oben im Cylinder ansammelt und mit Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes gemessen wird.

Nach einer anderen Methode bestimmt man den Stickstoff, indem man eine kleine Menge der organischen Substanz mit einem Gemisch von Natriumhydroxyd und Calciumhydroxyd (Natronkalk) glüht. Das sich bildende Ammoniak leitet man in verdünnte Salzsäure, wobei sich Chlorammonium bildet (a). Durch Eindampfen mit Platinchlorid-Chlorwasserstoff entsteht Ammoniumplatinchlorid (b), das mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet und geglüht wird. Es entweichen Chlor und Chlorammonium und Platin bleibt zurück (c), aus dem der Stickstoff berechnet wird (d).

a.	NH^3	+	HCl	=	NH^4Cl
	Ammoniak		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Platinchlorid-Chlorammoniums Nr. 3 b Seite 712.*

c. *Formel siehe bei Darstellung von Platin Nr. 1 Seite 708.*

d. 2 Moleküle Chlorammonium enthalten 2 Atome Stickstoff (= 28) und diese entsprechen 1 Atom Platin (= 196,7). Aus der gefundenen Menge Platin berechnet sich der Stickstoff nach der Gleichung:

$$\overset{Pt}{196{,}7} : \overset{N^2}{28} = \text{die gefundene Menge Platin} : x.$$

Einfacher erhält man die Menge Stickstoff aus der gefundenen Menge Platin durch Multiplizieren derselben mit 0,14185.

Um den Schwefel in einer organischen Substanz quantitativ zu bestimmen, glüht man eine bestimmte Menge derselben mit kohlensaurem Natrium und salpetersaurem Kalium (siehe quantitative Bestimmung des Schwefels Nr. 5 Seite 80).

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors einer organischen Substanz schmilzt man eine geringe Menge derselben mit kohlensaurem Natrium und salpetersaurem Kalium. Es entsteht phosphorsaures Natrium (a), das in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch eine Mischung von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniakflüssigkeit als phosphorsaures Ammonium-Magnesium (b) niedergeschlagen wird. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Niederschlags glüht man denselben, wobei Wasser und Ammoniak entweichen und pyrophosphorsaures Magnesium zurückbleibt (c). Aus der Menge des letzteren wird der Phosphorgehalt berechnet (d).

a. $P + KNO^3 + 3NaCO^3 =$
Phosphor — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

$Na^3PO^4 + KNO^2 + 3CO^2$
Phosphorsaures Natrium (Trinatriumphosphat) — Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

b. $Na^3PO^4 + HCl + MgCl^2 + NH^3 + 6H^2O =$
Phosphorsaures Natrium (Trinatrium-phosphat) — Chlor-wasserstoff (Wasserstoff-chlorid) — Chlor-magnesium (Magnesium-chlorid) — Ammoniak — Wasser

$Mg(NH^4)PO^4 . 6H^2O + 3NaCl$
Phosphorsaures Ammonium-Magnesium (Ammoniummagnesiumphosphat) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

c. *Formel siehe bei Bestimmung der Phosphorsäure Nr. 2 b Seite 148.*

d. 1 Molekül pyrophosphorsaures Magnesium (= 222) enthält 2 Atome Phosphor (= 2 . 31). Man berechnet daher den Phosphorgehalt nach folgender Gleichung:

222 : 62 = die gefundene Menge pyrophosphorsaures Magnesium : x.

Der Sauerstoff einer organischen Substanz wird aus der Differenz bestimmt, welche man erhält, wenn man alle übrigen Stoffe quantitativ bestimmt, welche in 100 Teilen der Substanz enthalten, und die Gesamtmenge dieser Stoffe von 100 in Abzug bringt.

Durch die Elementaranalyse erfährt man die prozentische Zusammensetzung einer organischen Verbindung. Dividiert man die gefundenen Prozentzahlen durch die entsprechenden Atomgewichte, so erhält man das Verhältnis der Atome zu einander, d. i. das einfachste Verhältnis, in welchem die Atome in der Verbindung zu einander stehen. Die prozentische Zusammensetzung der Essigsäure wird z. B. durch die Elementaranalyse gefunden:

Kohlenstoff	40,0
Wasserstoff	6,66
Sauerstoff	53,34
	100,00.

Dividiert man diese Zahlen mit den entsprechenden Atomgewichten, so erhält man:

$$\frac{40}{12} = 3{,}33; \quad \frac{6{,}66}{1} = 6{,}66; \quad \frac{53{,}34}{16} = 3{,}33.$$

Das einfachste Verhältnis, in welchen die Atome zu einander stehen, ist daher 1 : 2 : 1, und die Essigsäure hätte demnach die Formel CH^2O. Diese Formel drückt aber nicht die Anzahl Atome aus, welche in 1 Molekül Essigsäure enthalten. Um dieses zu erfahren, mufs eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht werden. Man stellt

entweder ein essigsaures Salz her und bestimmt die einzelnen Bestandteile desselben quantitativ oder man ermittelt das spezifische Gewicht des Essigsäure-Dampfes. Die Essigsäure verbindet sich leicht mit Silber zu essigsaurem Silber. Die prozentische Zusammensetzung dieses Salzes ist:

Kohlenstoff	14,3
Wasserstoff	1,9
Silber	64,7
Sauerstoff	19,1
	100,0.

Dividiert man diese Zahlen mit den entsprechenden Atomgewichten, so erhält man die Quotienten:

$$\frac{14,3}{12} = 1,192; \ \frac{1,9}{1} = 1,9; \ \frac{64,7}{108} = 0,599; \ \frac{19,1}{16} = 1,194.$$

Das Verhältnis der einzelnen Atome in ganzen Zahlen ausgedrückt ist demnach 2 : 3 : 1 : 2 und die Molekularformel des essigsauren Silbers: $C^2H^3AgO^2$, die der Essigsäure: $C^2H^4O^2$. Das Molekulargewicht der letzteren ist daher 60.

Lassen sich die organischen Verbindungen unzersetzt verflüchtigen wie die Essigsäure, so bestimmt man das Gewicht eines Volumens Dampf und dividiert in dieses mit dem Gewichte eines gleich grofsen Volumens Wasserstoff. Man erhält so die Dampfdichte, d. i. das spezifische Gewicht des Körpers in Dampfform. Da das Molekül jedes dampfförmigen Körpers bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen einen Raum einnimmt, der gleich ist dem Volumen von 2 Atomen Wasserstoff (siehe Seite 7), so hat man das spezifische Gewicht mit 2 zu multiplizieren, um das Molekulargewicht eines Körpers zu erfahren. Die Dampfdichte der Essigsäure z. B. ist 30,08, das Molekulargewicht $2 \times 30,08 = 60,16$. Man hat daher aus der prozentischen Zusammensetzung der Essigsäure zu berechnen, wie viel Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in 60 Teilen Essigsäure enthalten:

$$\overset{C}{100 : 40} = 60 : x; \ x = 24 \text{ Teile Kohlenstoff,}$$

$$\overset{H}{100 : 6,66} = 60 : x; \ x = 4 \text{ „ Wasserstoff,}$$

$$\overset{O}{100 : 53,34} = 60 : x; \ x = 32 \text{ Teile Sauerstoff.}$$

Dividiert man diese Zahlen mit den entsprechenden Atomgewichten, so erhält man die Anzahl Atome, welche in 1 Molekül Essigsäure enthalten:

$$\frac{24}{12} = 2;\ \frac{4}{1} = 4;\ \frac{32}{16} = 2.$$

Die atomistische Molekularformel der Essigsäure ist daher $C^2H^4O^2$.

Man unterscheidet empirische, rationelle und Konstitutionsformeln. Drückt die Formel nur aus, welche Atome und in welcher Menge dieselben in 1 Molekül enthalten sind, wie oben die Formel der Essigsäure $C^2H^4O^2$, so ist dieses eine empirische Molekularformel. Wird jedoch durch die chemische Formel zur Anschauung gebracht, welche Atomgruppen bei der Einwirkung chemischer Agentien unangegriffen bleiben, so dafs sie sich von einer Verbindung in die andere übertragen lassen, und welche Atome durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt (substituiert) werden können, so hat man eine rationelle Formel. Eine rationelle Formel der Essigsäure ist z. B. $C^2H^3O^2.H$. Sie drückt aus, dafs die Atomgruppe $C^2H^3O^2$ bei Einwirkung einer Base unangegriffen bleibt, während der Wasserstoff durch ein Metall ersetzt werden kann.

Von ein und demselben Körper lassen sich verschiedene rationelle Formeln aufstellen, je nachdem verschiedene Atomgruppen bei der Einwirkung verschiedener chemischer Agentien unangegriffen bleiben.

Will man die Lagerung der Atome innerhalb eines Moleküls einer chemischen Verbindung ausdrücken, so bedient man sich der Konstitutions- oder Strukturformeln. Diese Formeln basieren auf der Bindung der Elementaratome im Moleküle infolge ihrer Wertigkeit mit besonderer Berücksichtigung der Bindung der vierwertigen Kohlenstoffatome entweder unter sich oder anderen Elementaratomen gegenüber. Die Strukturformel der Essigsäure ist z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Sie drückt aus, dafs die beiden Kohlenstoffatome durch je 1 Wertigkeit unter sich gebunden sind, und dafs das eine Kohlenstoffatom 3 Atome Wasserstoff und das andere Kohlenstoffatom 1 Atom Sauerstoff mit 2 Wertigkeiten und ein anderes Sauerstoffatom mit nur 1 Wertigkeit bindet, indem sich an letzteres noch 1 Atom Wasserstoff anlagert. Bringt man die einzelnen Bindungen durch Striche zur Anschauung, so bekommt die Essigsäure folgende Strukturformel:

$$\begin{array}{l} C^{IV} \begin{cases} -H' \\ -H' \\ -H' \end{cases} \\ | \\ C^{IV} \begin{cases} = O'' \\ -O''-H' \end{cases} \end{array}$$

Atomverkettung im Molekül. Enthält eine Verbindung nur 1 Atom Kohlenstoff und sind alle 4 freien Wertigkeiten desselben durch andere Elemente gesättigt, so hat man eine gesättigte Verbindung, z. B.:

Methan $C^{IV} \begin{cases} H' \\ H' \\ H' \\ H' \end{cases}$ Kohlensäureanhydrid $C^{IV} \begin{cases} O'' \\ O'' \end{cases}$

Sind jedoch die Wertigkeiten des Kohlenstoffs nur teilweise durch andere Elemente gesättigt, so ist die Verbindung eine ungesättigte und sie vermag noch weitere Elemente chemisch zu binden, z. B.:

Kohlenoxyd $C^{IV} = O''$ (mit $\|$) Cyan $C^{IV} \equiv N'''$ (mit $|$)

Sind 2 oder mehrere Atome Kohlenstoff in einer Verbindung enthalten, so können sich diese mit je 1 Wertigkeit unter sich binden und man erhält auf diese Weise eine offene Kette, deren erstes und letztes Kohlenstoffatom nicht miteinander verbunden sind. Solche Kohlenstoffgruppen heifsen Kohlenstoffkerne. Ihre Wertigkeit ist gleich der doppelten Anzahl der Kohlenstoffatome plus 2.

$C''' - C'''$ sechswertig,
$C''' - C'' - C'''$ achtwertig,
$C''' - C'' - C'' - C'''$ zehnwertig,
$C''' - C'' - C'' - C'' - C'''$ zwölfwertig etc.

Verbindet sich ein Kohlenstoffatom, das in einer Kette an 1 oder 2 Kohlenstoffatome gebunden ist, mit einem dritten oder vierten Kohlenstoffatome, so entsteht eine Neben- oder Seitenkette, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C - CH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Werden alle Wertigkeiten des Kohlenstoffkernes durch Wasserstoff gesättigt, so erhält man gesättigte Kohlenwasserstoffe, deren Namen meist die Endsilbe an besitzen, z. B.:

Methan CH^4
Aethan C^2H^6
Propan C^3H^8
Butan C^4H^{10} etc.

Wird in diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen 1 Atom Wasserstoff durch 1 einwertiges Element, wie Chlor, Brom, Jod, oder durch

eine einwertige Atomgruppe, wie OH Hydroxyl, NH^2 Amid, NO^2 Nitryl ersetzt, so entstehen auf diese Weise Substitutionsprodukte, z. B. CH^3Cl Monochlormethan, C^2H^5J Monojodäthan, $C^2H^5.OH$ Monohydroxyläthan etc. Diese Verbindungen enthalten eine Atomgruppe, welche 1 Atom Wasserstoff weniger enthält als der entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff. Man bezeichnet diese Atomgruppen als einwertige organische Radicale; ihre Namen besitzen meist die Endsilbe yl, wie CH^3 = Methyl, C^2H^5 = Aethyl, C^3H^7 = Propyl, C^4H^9 = Butyl etc.

In den gesättigten Kohlenwasserstoffen können auch 2, 3 und mehr Wasserstoffatome durch einwertige Elemente oder einwertige Atomgruppen ersetzt werden, und man erhält dann Substitutionsprodukte, in denen eine Atomgruppe enthalten, welche 2, 3 etc. Wasserstoffatome weniger enthält, als der entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff, z. B. $C^2H^4Cl^2$ = Dichloräthan, $C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ = Dihydroxylaethan, $C^3H^6\left\{\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right.$ = Diamidoaethan.

Diese Atomgruppen heifsen zwei-, drei- etc. wertige organische Radicale und ihre Namen werden mit der Endsilbe en bezeichnet, z. B. C^2H^4 = Aethylen, C^3H^6 = Propylen, C^4H^8 = Butylen, C^5H^{10} = Amylen etc.

Die Wertigkeit eines organischen Radicals erfährt man, wenn man die Summe der Wertigkeiten der an den Kohlenstoff gebundenen Elementaratome von der Wertigkeit des Kohlenstoffkernes in Abrechnung bringt. So ist C^2H^5 ein einwertiges Radical, da der Kohlenstoffkern sechswertig, die 5 Wasserstoffatome 5 Wertigkeiten besitzen; C^2H^4 ist deshalb ein zweiwertiges Radical etc.

Werden in gesättigten Kohlenwasserstoffen, die 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthalten, Wasserstoffatome durch einwertige Elemente oder einwertige Atomgruppen ersetzt, so ist es ganz gleich, welche Wasserstoffatome ersetzt werden. Enthalten die Kohlenwasserstoffe aber 3 oder mehrere Kohlenstoffatome, so entstehen, je nachdem ein Wasserstoff vertreten wird, verschiedene Körper. Wird z. B. in dem Kohlenwasserstoff Propan

$$C^3H^8 = \begin{matrix} C''' - H^3 \\ | \\ C'' - H^2 \\ | \\ C''' - H^3 \end{matrix}$$

ein Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten, so kann dieses in der Weise geschehen:

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Beide Verbindungen stellen verschiedene Körper dar, da das Chlor in beiden eine verschiedene Stellung einnimmt.

Je mehr Kohlenstoffatome in den Kohlenwasserstoffen enthalten sind, eine um so gröfsere Anzahl von Substitutionsprodukten ist denkbar. Werden 2 Atome Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen substituiert, so bildet sich eine noch gröfsere Anzahl solcher Produkte. Werden z. B. in dem Kohlenwasserstoff Propan

$$C^3H^8 = \begin{array}{l} C''' - H^3 \\ | \\ C'' - H^2 \\ | \\ C''' - H^3 \end{array}$$

2 Wasserstoffatome durch 2 Atome Chlor vertreten, so können diese eine 4fache Stellung einnehmen, nämlich:

$$\begin{array}{c} CHCl^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Treten mehrwertige Elemente in dem Kohlenstoffkern ein, so werden entweder alle Wertigkeiten des Elementes gebunden (a) oder nur ein Teil derselben, während der Rest durch andere Elemente gesättigt wird (b), oder die Wertigkeiten des Elementes werden durch 2 oder mehrere Kohlenstoffkerne gesättigt (c).

a. $$O'' = C^{IV} \begin{array}{l} \diagup H' \\ \diagdown H' \end{array} \qquad \begin{array}{c} C^{IV} \equiv N''' \\ | \\ H' \end{array}$$

Ameisensäurealdehyd — Cyanwasserstoff

b. $$H' - O'' - C^{IV} \begin{array}{l} \diagup H' \\ - H' \\ \diagdown H' \end{array} \qquad \begin{array}{r} H' \diagdown \\ H' \diagup \end{array} N''' - C^{IV} \begin{array}{l} \diagup H' \\ - H' \\ \diagdown H' \end{array}$$

Methylalkohol — Methylamin

c. $$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ O'' \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad N''' \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ - CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{array}$$

Aethyläther — Trimethylamin

Alle organischen Körper, bei welchen sich die Kohlenstoffatome mit nur je 1 Wertigkeit unter sich binden, heifsen Fettkörper, weil alle tierischen und pflanzlichen Fette davon abgeleitet werden können.

Die Kohlenstoffatome vermögen sich aber nicht nur mit je einer Wertigkeit gegenseitig zu binden, sondern es gibt auch organische Verbindungen, in denen sich 2 Kohlenstoffatome mit je 2 oder 3 Wertigkeiten unter sich gebunden haben. Im ersteren Falle sind 4 freie Wertigkeiten, im letzteren 2 geblieben, z. B.:

$$C^{IV}(H')(H') = C^{IV}(H')(H) \quad \text{Aethylen}$$

$$C^{IV}-H' \equiv C^{IV}-H' \quad \text{Acetylen}$$

Andere organische Körper besitzen einen Kohlenstoffkern, in welchem nur 2 Kohlenstoffatome durch je 2 Wertigkeiten, die übrigen mit nur 1 Wertigkeit unter sich verbunden sind. Die Wertigkeit solcher Kohlenstoffkerne ist gleich der doppelten Anzahl der Kohlenstoffatome.

$$C'' = C' - C''' \text{ sechswertig,}$$
$$C'' = C' - C'' - C''' \text{ achtwertig,}$$
$$C'' = C' - C'' - C'' - C''' \text{ zehnwertig etc.}$$

Denkt man sich das erste und letzte Glied einer Kohlenstoffkette unter sich verbunden, so dafs sich alle Kohlenstoffatome mit je 1 Wertigkeit binden, so erhält man eine geschlossene Kette:

$$=C''-C''= \text{ (Dreiring mit } C'') \qquad C''-C'' / C''-C'' \text{ (Vierring)} \qquad C'', =C''\ C''=, =C''-C''= \text{ (Fünfring)}$$

Es gibt ferner organische Verbindungen, in welchen 6 Atome Kohlenstoff in der Weise mit einander verbunden sind, dafs sie einen geschlossenen Ring bilden und abwechslungsweise mit je 1 und 2 Wertigkeiten zusammengehalten werden. Von den 24 Wertigkeiten der 6 Kohlenstoffatome bleiben auf diese Weise nur mehr 6 freie Wertigkeiten über.

$$-C=C- \quad -C \quad C- \quad -C-C- \text{ (Sechsring)}$$

Diese Verbindungen führen den Namen aromatische Verbindungen. Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Benzol C^6H^6, in welcher die 6 freien Wertigkeiten durch 6 Wasserstoffatome gesättigt sind. Auch in dem Benzol lassen sich die Wasserstoffatome durch einwertige Elemente und einwertige Atomgruppen vertreten. Werden die Wasserstoffe des Benzols durch Kohlenwasserstoffradicale vertreten, so entstehen Seiten- oder Nebenketten; auch in diesen Nebenketten können die Wasserstoffe durch einwertige Elemente oder Atomgruppen vertreten werden.

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & H' \\ & H'-C' & = & C' & \text{———} & C''' & \langle -H' \\ & \diagup & & \diagdown & & & H' \\ H'-C' & & & & C'-H' & & \\ & \diagdown\!\diagdown & & \diagup\!\diagup & & & \\ & H'-C' & - & C'-H' & & & \end{array} = C^6H^5.CH^3$$

Methylbenzol (Toluol)

Wird nur 1 Wasserstoff des Benzols durch 1 Element oder 1 Atomgruppe vertreten, so ist es gleichgültig, welcher Wasserstoff substituiert wird. Dieses ist aber nicht der Fall, wenn 2 oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols vertreten werden (siehe aromatische Verbindungen). Denn je nachdem die substituierenden Elemente eine Stellung am Benzolkern besitzen, entstehen Körper, welche allerdings die gleiche prozentische Zusammensetzung, die gleiche empirische Formel und das gleiche Molekulargewicht, aber doch ganz verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, indem die Elementaratome im Molekül verschieden angeordnet sind. Solche Körper, die sich auch bei organischen Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette finden, heifsen isomer, z. B:

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array} = \begin{array}{c} H' \\ | \\ H'-C'''-Cl' \\ | \\ H'-C'''-Cl' \\ | \\ H' \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} H' \\ | \\ H'-C'''-H' \\ | \\ H'-C'''-Cl' \\ | \\ Cl' \end{array}$$

Aethylenchlorid — Aethylidenchlorid

Man unterscheidet ferner zwischen isomer im engeren Sinne und isomer im weiteren Sinne oder metamer. Isomer im engeren Sinne sind die isomeren Verbindungen, welche nur 1 Kohlenstoffkern besitzen und bei denen die Kohlenstoffatome direkt miteinander in Verbindung stehen, z. B. Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid (siehe oben), Butan und Isobutan, welche die empirische Formel C^4H^{10} besitzen.

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3\ CH^3 \\ | & & \diagdown\ \diagup \\ CH^2 & \text{und} & CH \\ | & & | \\ CH^2 & & CH^3 \\ | & & \text{Isobutan} \\ CH^3 & & \\ \text{Butan} & & \end{array}$$

Metamer sind die isomeren Verbindungen, welche Kohlenstoffkerne von verschiedenem Kohlenstoffgehalt besitzen, die meist durch mehrwertige Elemente zusammengehalten werden. Metamer sind z. B. Buttersäure, propionsaurer Methyläther, essigsaurer Aethyläther und ameisensaurer Propyläther; sie besitzen die Molekularformel $C^4H^8O^2$; ihre Strukturformel ist:

$$\begin{array}{cccc} CH^3 & CH^3 & CH^3 & H \\ | & | & | & | \\ CH^2 & CH^2 & CO & CO \\ | & | & | & | \\ CH^2 & CO & O & O \\ | & | & | & | \\ CO.OH & O & CH^2 & CH^2 \\ & | & | & | \\ & CH^3 & CH^3 & CH^2 \\ & & & | \\ & & & CH^3 \\ \text{Buttersäure} & \text{Propionsaurer Methyläther} & \text{Essigsaurer Aethyläther} & \text{Ameisensaurer Propyläther} \end{array}$$

Zeigen Körper eine gleiche prozentische Zusammensetzung, jedoch ein verschiedenes Molekulargewicht, indem eine verschiedene Anzahl von Atomen im Molekül enthalten sind, und ist die eine Molekularformel ein einfaches Multiplum der anderen, so heifsen solche Körper **polymer**; z. B.:

C^2H^4 Aethylen,
C^3H^6 Propylen,
C^4H^8 Butylen,
C^5H^{10} Amylen etc.

Es sind dieses einfache Multipla von CH^2.

Homologe Reihen. Bringt man Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Säuren in Reihen, so dafs sich die einzelnen auf einander folgenden Glieder in ihrer Zusammensetzung um einen Mehrgehalt von CH^2 unterscheiden, so erhält man **homologe Reihen**, deren einzelne Glieder **homologe Körper** genannt werden. Sie zeigen in ihrem chemischen Charakter eine grofse Aehnlichkeit und liefern bei der Einwirkung chemischer Agentien analoge Zersetzungs-

produkte. So gehen die primären Alkohole durch Oxydation zuerst in Aldehyde, dann in Säuren über. Solche homologe Reihen sind:

CH^4	Methan,	$CH^3 . OH$	Methylalkohol,
C^2H^6	Aethan,	$C^2H^5 . OH$	Aethylalkohol,
C^3H^8	Propan,	$C^3H^7 . OH$	Propylalkohol,
C^4H^{10}	Butan,	$C^4H^9 . OH$	Butylalkohol,
C^5H^{12}	Pentan	$C^5H^{11} . OH$	Amylalkohol
	etc.		etc.

$CH^2\ O$	Formylaldehyd,	$CH^2\ O^2$	Ameisensäure,
$C^2H^4\ O$	Acetaldehyd,	$C^2H^4\ O^2$	Essigsäure,
$C^3H^6\ O$	Propylaldehyd,	$C^3H^6\ O^2$	Propionsäure,
$C^4H^8\ O$	Butylaldehyd,	$C^4H^8\ O^2$	Buttersäure,
$C^5H^{10}O$	Amylaldehyd	$C^5H^{10}O^2$	Valeriansäure
	etc.		etc.

I. Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, welche teils gasförmig, teils flüssig, teils fest sind. Beim Erwärmen sind sie flüchtig.

1) Die Sumpfgasreihe oder die Reihe der Ethane oder Paraffine. Die Kohlenstoffatome im Kohlenstoffkern sind durch je eine Wertigkeit unter sich gebunden. Sie besitzen 1 bis 30 Atome Kohlenstoff, der Wasserstoffgehalt ist gleich der doppelten Anzahl Kohlenstoffatome plus 2. Die Glieder mit niedrigem Kohlenstoffgehalt sind gasförmig, die mit mehr als 4 Atomen Kohlenstoff flüssig, die mit mehr als 16 Atomen Kohlenstoff fest. Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsprodukte, indem das Chlor den Wasserstoff ganz oder teilweise vertritt und letzterer sich mit einem anderen Teil Chlor zu Chlorwasserstoff verbindet.

Die Glieder dieser Reihe sind Produkte der Fäulnis und Verwesung kohlenstoffreicher organischer Körper, sind Bestandteile des amerikanischen Petroleums und sind in dem Erdwachs oder Ozokerit enthalten. Es gehören hierher:

CH^4 Methan

$$C^2H^6 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array} \text{ Aethan}$$

$$C^3H^8 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \text{ Propan}$$

$$C^4H^{10} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \text{ Butan}$$

ferner	C^5H^{12}	Pentan
	C^6H^{14}	Hexan
	C^7H^{16}	Heptan
	C^8H^{18}	Octan etc.

Methan.

(Sumpfgas, Grubengas, leichter Kohlenwasserstoff.)

Siehe Seite 226.

Aethan (Dimethyl).

$$C^2H^6 = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Darstellung. Läfst man Jodwasserstoff auf Aethylalkohol einwirken, so entsteht Jodäthyl und Wasser (a). Ist zugleich Zink und Salzsäure zugegen, so wird Wasserstoff frei, der das Jodäthyl in statu nascendi in Aethan und Jodwasserstoff (b) verwandelt.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + \underset{\substack{\text{Jodwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffjodid)}}}{HJ} = \underset{\text{Jodäthyl}}{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2J \end{array}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Jodäthyl}}{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2J \end{array}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} = \underset{\text{Aethan}}{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array}} + \underset{\substack{\text{Jodwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffjodid)}}}{HJ}$$

Eigenschaften. Das Aethan ist ein farb- und geruchloses Gas, das angezündet mit bläulicher Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser verbrennt.

Das amerikanische Rohpetroleum, welches besonders in Nordamerika dem Erdboden entquillt, enthält die gasförmigen Kohlenwasserstoffe Methan, Aethan, Propan und Butan, ferner flüssige Kohlenwasserstoffe von Pentan C^5H^{12} bis Hexadecan $C^{16}H^{34}$ und feste Kohlenwasserstoffe von $C^{17}H^{36}$ bis $C^{30}H^{62}$. Unterwirft man das Rohpetroleum einer fraktionierten Destillation, so entweichen zuerst die gasförmigen Kohlenwasserstoffe, sodann destillieren die leicht flüchtigen Produkte Rhigolen und Canadol.

Zwischen 50 und 60° geht Petroleumäther oder Gaseline über, der vorzüglich aus den Kohlenwasserstoffen Pentan C^5H^{12} und Hexan C^6H^{14} besteht.

Zwischen 60 und 80° destilliert Petroleumbenzin. Dieses enthält die Kohlenwasserstoffe Hexan C^6H^{14} und Heptan C^7H^{16}.

Zwischen 80 und 120° geht Ligroin, zwischen 120 und 150° Putzöl über.

Zwischen 150 bis 250° destilliert Leuchtpetroleum, das besonders aus den Kohlenwasserstoffen Nonan C^9H^{20} bis Hexadecan $C^{16}H^{34}$ besteht.

Von 300 bis 320° geht Paraffin über, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung $C^{20}H^{42}$ bis $C^{27}H^{56}$, mit abwechselnden Mengen von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe.

Im Rückstand bleibt eine butterartige Masse, die gereinigt das salbenartige Vaselin darstellt. Ungereinigt führt der Rückstand den Namen Vulkanöl und wird als Schmiermittel benützt.

Um das flüssige und feste Paraffin zu gewinnen, wird der bei der Destillation des Rohpetroleums über 300° übergehende Anteil einer Raffination unterworfen, indem man ihn wiederholt der Reihe nach mit konzentrierter Schwefelsäure, Kalilauge und Tierkohle behandelt und einer starken Kälte aussetzt. Es krystallisiert festes Paraffin heraus, das mittels Centrifugalapparate vom flüssigen Paraffin getrennt wird.

Auch aus dem Ozokerit, sowie durch trockne Destillation von Braunkohlen, bituminösem Schiefer, des Torfes kann festes Paraffin gewonnen werden.

Das italienische Steinöl kommt besonders in Italien vor, wie auch in Galizien, Siebenbürgen und Rumänien, wo es aus Spalten der Erde hervorquillt. Es besteht aus flüssigen Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und der Aethylenreihe und enthält mehr oder weniger sauerstoffhaltige harzige Produkte aufgelöst.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Benzinum Petrolei.

Farblose, nicht fluoreszierende Anteile des Petroleums von 0,64 bis 0,67 spez. Gewicht; bei der Destillation zwischen 55 und 75° fast ganz übergehend, von starkem, nicht unangenehmem Geruche, leicht entzündlich. Schüttelt man 2 Teile Petroleumbenzin mit einer abgekühlten Mischung von 1 Teil Schwefelsäure und 4 Teilen rauchender Salpetersäure, so darf sich das Gemenge nicht färben und nicht den Geruch nach Bittermandelöl annehmen. Enthält das Petroleumbenzin brenzliche Oele, so entsteht Bräunung, enthält es Steinkohlenbenzin (Benzol), so wird letzteres durch starke Salpetersäure in Nitrobenzol verwandelt, das nach Bittermandeln riecht.

$$\underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO^3} = \underset{\text{Nitrobenzol}}{C^6H^5.NO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Prüfung von Paraffinum liquidum.

1) Eine aus dem Petroleum nach Beseitigung bei niedriger Temperatur siedender Anteile gewonnene klare, ölige Flüssigkeit von mindestens 0,840 spez. Gew.

Dasselbe sei frei von gefärbten, fluoreszierenden und riechenden Stoffen und siede nicht unter 360⁰.

2) Schwefelsäure, bei Wasserbadtemperatur einen Tag lang unter häufigem Durchschütteln mit dem flüssigen Paraffin in Berührung gebracht, darf dieses nicht verändern und sich selbst nur wenig bräunen, was Fette oder andere organische Stoffe anzeigen würde.

3) Natriummetall mufs unter denselben Verhältnissen (Nr. 2) blank bleiben. Schwefel- oder sauerstoffhaltige Stoffe würden den Metallglanz des Natriums verschwinden machen unter Bildung von Schwefelnatrium (a) oder Natriumoxyd (b).

a. $2 Na^2 + S^2 = 2 Na^2 S$
Natrium, Schwefel, Schwefelnatrium (Natriumsulfid)

b. $2 Na^2 + O^2 = 2 Na^2 O$
Natrium, Sauerstoff, Natriumoxyd

4) Weingeist nehme beim Kochen mit flüssigem Paraffin keine saure Reaktion an, was von freien Säuren (Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid etc.) herrühren würde.

(Die deutsche Pharmacopoe-Kommission schlägt zur Prüfung von Paraffinum liquidum vor: Spez. Gew. mindestens 0,830, bei 360⁰ noch nicht zum Sieden beginnend. Werden 3 ccm flüssiges Paraffin in einem zuvor mit warmer Schwefelsäure ausgespülten Glase mit 3 ccm Schwefelsäure unter öfterem Durchschütteln 15 Minuten im Wasserbade erhitzt, so darf das Paraffin nicht verändert und die Säure nur wenig gebräunt werden. Die Prüfung auf freie Säuren bleibt dieselbe, die Prüfung mit Natrium fällt hinweg.)

Prüfung von Paraffinum solidum.

Eine aus brennbaren Mineralien gewonnene, feste, weifse, mikrokrystallinische, geruchlose Masse, welche bei einer Temperatur von 74 bis 80⁰ schmilzt. Sie entspricht den bei dem flüssigen Paraffin angegebenen Anforderungen an Reinheit.

(Nach der deutschen Pharmacopoe-Kommission wird mittels Schwefelsäure wie oben bei Paraffinum liquidum geprüft. Auch bleibt die Prüfung auf freie Säuren.)

Oesterr. Pharmac. Prüfung von Petroleum rectificatum.

Die bei der Destillation des natürlichen Steinöls erhaltene Flüssigkeit ist farblos, klar, vom spez. Gew. 0,75 bis 0,77 und fängt bei ungefähr 85⁰ zu sieden an. In Wasser ist es unlöslich, in Weingeist löst es sich schwer, leicht in Aether und in verschiedenen sowohl fixen als flüchtigen Oelen.

Chlorsubstitutionen des Methans.

In dem Kohlenwasserstoff Methan CH^4 lassen sich alle 4 Wasserstoffatome der Reihe nach substituieren und man erhält:

Monochlormethan (Chlormethyl)	CH^3Cl
Dichlormethan (Methylenchlorid)	CH^2Cl^2
Trichlormethan (Chloroform)	$CHCl^3$
Tetrachlormethan (Vierfach Chlorkohlenstoff)	CCl^4.

Monochlormethan (Chlormethyl, Methylchlorür).

CH^3Cl.

Darstellung. Man erhitzt Methylalkohol mit Chlornatrium

und Schwefelsäure, wobei Chlormethyl als farbloses, ätherartig riechendes Gas entweicht und saures schwefelsaures Natrium zurückbleibt.

$$CH^3.OH + NaCl + H^2SO^4 =$$

Methylalkohol — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Schwefelsäure

$$CH^3Cl + NaHSO^4 + H^2O$$

Chlormethyl (Monochlormethan) — Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat) — Wasser

Dichlormethan (Methylenchlorid).

CH^2Cl^2.

Darstellung. Leitet man Chlor auf Methylenjodid, das sich mit etwas Wasser in einer Retorte befindet und auf 40° erwärmt ist, so destilliert Dichlormethan, eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, und Jod scheidet sich ab.

$$CH^2J^2 + Cl^2 = CH^2Cl^2 + J^2$$

Methylenjodid — Chlor — Methylenchlorid (Dichlormethan) — Jod

Trichlormethan (Chloroform).

$CHCl^3$.

Molekulargewicht = 119,5.

(Es läfst sich auch von einem dreiwertigen Radical Formyl CH ableiten und führt daher auch den Namen Formyltrichlorid.)

Darstellung. 1) Man rührt 20 Teile Chlorkalk mit 60 bis 80 Teilen Wasser an und setzt 4 Teile Aethylalkohol hinzu. Erwärmt man auf 60 bis 65°, so destilliert Chloroform über.

Durch Einwirkung des unterchlorigsauren Calciums des Chlorkalks auf den Aethylalkohol entsteht Aldehyd und Chlorcalcium (a) und durch weitere Einwirkung auf das Aldehyd Trichloraldehyd und Calciumhydroxyd (b). Die beiden letzteren aber zersetzen sich beim Erwärmen in Chloroform und ameisensaures Calcium (c).

Zur Reinigung des Rohchloroforms wäscht man dasselbe mit Wasser, behandelt es mit konzentrierter Schwefelsäure, bis diese nicht mehr gebräunt wird, trennt es von der Schwefelsäure, behandelt mit kohlensaurer Natriumlösung, entwässert mittels Chlorcalcium und rektifiziert es.

a. $$4(C^2H^5.OH) + 2Ca(ClO)^2 = 4C^2H^4O + 2CaCl^2 + 4H^2O$$

Aethylalkohol — Unterchlorigsaures Calcium (Calciumhypochlorit) — Aldehyd — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Wasser

b. $$4C^2H^4O + 6Ca(ClO)^2 = 4C^2HCl^3O + 6Ca(OH)^2$$

Aldehyd — Unterchlorigsaures Calcium (Calciumhypochlorit) — Trichloraldehyd (Chloral) — Calciumhydroxyd

c. $$4C^2HCl^3O + 2Ca(OH)^2 = 4CHCl^3 + 2Ca(CHO^2)^2$$

Trichloraldehyd (Chloral) — Calciumhydroxyd — Trichlormethan (Chloroform) — Ameisensaures Calcium (Calciumformiat)

2) Erwärmt man Trichloraldehyd mit Kali- oder Natronlauge gelinde, so destilliert Chloroform über und ameisensaures Kalium oder Natrium bleibt zurück.

$$C^2HCl^3O + KOH = CHCl^3 + KCHO^2$$

Trichloraldehyd (Chloral) — Kaliumhydroxyd — Trichlormethan (Chloroform) — Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat)

Eigenschaften. 1) Das Chloroform ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit, die sich durch Einwirkung von Luft und Licht zersetzt in Chlorwasserstoff und Carbonylchlorid (Phosgengas).

$$2CHCl^3 + O^2 = 2COCl^2 + 2HCl$$

Trichlormethan (Chloroform) — Sauerstoff — Carbonylchlorid (Phosgen) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2) Weingeistige Kali- oder Natronlauge zersetzt das Chloroform beim Erwärmen in Chlormetall und ameisensaures Salz.

$$CHCl^3 + 4KOH = 3KCl + KCHO^2 + 2H^2O$$

Trichlormethan (Chloroform) — Kaliumhydroxyd — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat) — Wasser

3) Wird Chloroform mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure erwärmt, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab von Chlorpikrin (Nitrochloroform).

$$CHCl^3 + HNO^3 = CCl^3(NO^2) + H^2O$$

Trichlormethan (Chloroform) — Salpetersäure — Chlorpikrin (Nitrochloroform) — Wasser

4) Wird Chloroform mit weingeistiger Kalilösung unter Zusatz von schwefelsaurer Anilinlösung erwärmt, so tritt ein betäubender Geruch von Isobenzonitril auf.

$$2(CHCl^3) + 8KOH + (C^6H^5.NH^2)^2H^2SO^4 =$$

Trichlormethyl (Chloroform) — Kaliumhydroxyd — Schwefelsaures Anilin (Anilinsulfat)

$$2C^6H^5.CN + 6KCl + K^2SO^4 + 8H^2O$$

Isobenzonitril (Cyanbenzol) — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Wasser

5) Leitet man Chlor bei direktem Sonnenlichte in Chloroform, so bildet sich Tetrachlormethan.

$$CHCl^3 + Cl^2 = CCl^4 + HCl$$

Trichlormethan (Chloroform) — Chlor — Tetrachlormethan — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

6) Wasserstoff in statu nascendi verwandelt das Chloroform in Dichlormethan, dann in Monochlormethan und zuletzt in Methan unter Bildung von Chlorwasserstoff.

$CHCl^3$	+	$3H^2$	=	CH^4	+	$3HCl$
Trichlormethan (Chloroform)		Wasserstoff		Methan		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

7) Mit Ammoniak in zugeschmolzenem Rohre auf 180⁰ erhitzt entsteht Chlorammonium und Cyanammonium.

$CHCl^3$	+	$5NH^3$	=	$3NH^4Cl$	+	$NH^4.CN$
Trichlormethan (Chloroform)		Ammoniak		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)		Cyanammonium (Ammoniumcyanid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von Chloroform.

1) Klare, farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche, süfslichem Geschmacke, sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und fetten Oelen löslich, bei 60 bis 61^0 siedend. Spez. Gew. 1,485 bis 1,489.

2) Wird es mit alkoholischer Kalilösung unter Zusatz von schwefelsaurem Anilin erwärmt, so tritt ein durchdringender und widriger Geruch von Isobenzonitril auf.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chloroforms Nr. 4.

3) Mit Chloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lakmuspapier nicht röten, noch eine Trübung hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine mit gleich viel Wasser verdünnte Zehntel Normalsilberlösung geschichtet wird. Es würde dieses Chlorwasserstoffsäure anzeigen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chlorwasserstoffs Nr. 4 a Seite 112.

4) Tropfen von Chloroform, welche durch eine mindestens 3 ccm lange Schicht Jodkaliumlösung hindurchfallen, dürfen sich nicht färben. Ist freies Chlor zugegen, so macht dieses aus dem Jodkalium das Jod frei und die Flüssigkeit färbt sich rötlich oder violett.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chlors Nr. 4 Seite 107.

5) Von dem erstickenden Geruche nach Phosgengas sei es frei; dieses bildet sich bei der Zersetzung des Chloroforms unter dem Einflufs von Luft und Licht.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chloroforms Nr. 1.

6) 20 gr Chloroform sollen beim öfteren Schütteln mit 15 gr Schwefelsäure in einem 3 ccm weiten Glase mit Glasstöpsel, welches vorher mit Schwefelsäure gespült ist, innerhalb einer Stunde die letztere nicht färben. Sind fremde Chlorverbindungen, wie Aethylidenchlorid, Bichlormethan, gechlorte Amylverbindungen vorhanden, so färbt sich die Schwefelsäure braun.

Oesterr. Pharmac. Chloroformium.

Darstellung. 5000 gr unterchlorigsaures Calcium und 2000 gr mit Wasser gelöschtes Calciumoxyd trage man in einen Destillierapparat ein, der 20000 gr Wasser enthält. Die Mischung werde auf 40 bis 45^0 erwärmt und dann 750 gr 90proz. Weingeist eingetragen, worauf man die Temperatur vorsichtig auf 60^0 bringt und Sorge trägt, dafs sie nicht 70^0 übersteigt. Nachdem kein Chloroform mehr destilliert, trenne man die wässerige Schichte vom Chloroform, wasche letzteres wiederholt durch Schütteln mit Wasser, lasse das vom Wasser getrennte Chloroform über zerkleinerten Stückchen von Calciumoxyd 24 Stunden unter zeitweisem Aufschütteln an einem dunklen Orte stehen, worauf man es mittels geschmolzenem Chlorcalcium trocknet und aus dem Wasserbade bei einer 65^0 nicht übersteigenden Temperatur destilliert.

Chemischen Prozess und Formeln siehe bei Darstellung von Chloroform Nr. 1.

Prüfung. 1) Es sei klar, farblos, verdunste rasch von der hohlen Hand ab, ohne dafs es den Geruch nach empyreumatischen oder fuselähnlichen Stoffen zurücklasse.

2) Das damit geschüttelte Wasser darf keine saure Reaktion erhalten, was Chlorwasserstoffsäure anzeigen würde.

3) Spez. Gew. 1,49 bis 1,50. Siedepunkt 63,5.

4) Es mufs mit konzentrierter, reiner Schwefelsäure gemischt farblos bleiben. Andere Chlorverbindungen der Kohlenwasserstoffe, brenzliche Stoffe etc. bewirken eine Bräunung.

5) Bei 64° mufs das Chloroform aus dem Wasserbade vollständig abdestillieren. Ist dieses nicht der Fall, so sind Zersetzungsprodukte des Chloroforms zugegen.

Tetrachlormethan (Perchlormethan; Vierfach Chlorkohlenstoff).

CCl^4.

Darstellung. Man leitet in siedendes Chloroform im Sonnenlichte so lange Chlorgas ein, als sich Chlorwasserstoff daraus entwickelt, schüttelt dann zur Entfernung der Säure wiederholt mit kohlensaurer Natriumlösung und entwässert mittels Chlorcalcium. Bei der Rektifikation im Wasserbade geht eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit über.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chloroforms Nr. 5.

Bromsubstitutionen des Methans.

Dieselben sind ganz analog den Chlorsubstitutionen des Methans zusammengesetzt.

Tribrommethan (Bromoformium).

$CHBr^3$.

Darstellung. Man setzt zu einer abgekühlten Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in Methylalkohol so lange Brom, bis die Flüssigkeit sich bleibend gelb färbt. Es scheidet sich Bromoform aus und ameisensaures Salz und Bromalkali sind in Lösung.

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{2CH^3.OH} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} + \underset{\text{Brom}}{4Br^2} =$$

$$\underset{\text{Tribrommethan (Bromoform)}}{CHBr^3} + \underset{\text{Bromkalium (Kaliumbromid)}}{5KBr} + \underset{\text{Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat)}}{KCHO^2} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O}$$

Eigenschaften. Das Tribrommethan ist eine farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, die in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Jodsubstitutionen des Methans.

Monojodmethan (Jodmethyl)	CH^3J
Dijodmethan (Methylenjodid)	CH^2J^2
Trijodmethan (Jodoform)	CHJ^3.

Monojodmethan (Methyljodür).

CH^3J.

Darstellung. Trägt man Jod in ein abgekühltes Gemenge von amorphem Phosphor und Methylalkohol ein, so bildet sich Phosphortrijodid (a), das durch den Methylalkohol zerlegt wird in phosphorige Säure und Jodmethyl (b); letzteres wird durch Destillation als eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit gewonnen.

a. $P^2 + 3J^2 = 2PJ^3$
Phosphor, Jod, Phosphortrijodid

b. $PJ^3 + 3CH^3.OH = 3CH^3J + H^3PO^3$
Phosphortrijodid, Methylalkohol, Monojodmethan (Methyljodür), Phosphorige Säure

Trijodmethan (Jodoformium).

CHJ^3.

Molekulargewicht = 394.

Darstellung. Man löst 200 Teile krystallisiertes kohlensaures Natrium in 1000 Teilen Wasser, setzt 100 Teile 90prozentigen Weingeist zu, erwärmt auf etwa 80° und fügt 100 Teile Jod portionenweise zu, worauf sich nach dem Erkalten nach einiger Zeit Jodoform in gelben Krystallen ausscheidet. In der Mutterlauge ist ameisensaures Natrium und Jodnatrium gelöst (a). Um daraus weiter Jodoform zu gewinnen, setzt man die gleiche Menge kohlensaures Natrium und Weingeist zu, erwärmt und leitet Chlorgas ein. Dieses macht aus dem Jodnatrium das Jod frei (b), das sich mit dem kohlensauren Natrium und Weingeist wie oben umsetzt. Ein Ueberschufs von Chlor ist zu vermeiden.

a. $C^2H^5.OH + 3Na^2CO^3 + 4J^2 =$
Aethylalkohol, Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat), Jod

$CHJ^3 + 5NaJ + NaCHO^2 + 3CO^2 + 2H^2O$
Trijodmethan (Jodoform), Jodnatrium (Natriumjodid), Ameisensaures Natrium (Natriumformiat), Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd), Wasser

b. $2NaJ + Cl^2 = 2NaCl + J^2$
Jodnatrium (Natriumjodid), Chlor, Chlornatrium (Natriumchlorid), Jod

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Jodoformium.**

1) Kleine, glänzende, hexagonale, fettig anzufühlende Blättchen oder Tafeln von citronengelber Farbe, von durchdringendem, etwas safranartigem Geruche. Sie schmelzen bei nahezu 120°, sind mit den Dämpfen des siedenden Wassers flüchtig, fast unlöslich in Wasser, löslich in 50 Teilen kalten und ungefähr 10 Teilen siedenden Weingeistes und in 5,2 Teilen Aether.

2) Erhitzt sei es flüchtig und liefere mit Wasser geschüttelt ein Filtrat, das weder durch salpetersaures Silber, noch durch salpetersaures Baryum verändert werde. Enthält das Präparat Jodnatrium, so erzeugt salpetersaures Silber eine Fällung von Jodsilber (a), enthält dasselbe kohlensaures Natrium, so entsteht durch salpetersaures Baryum ein Niederschlag von kohlensaurem Baryum (b).

a. NaJ	+	$AgNO^3$	=	AgJ	+	$NaNO^3$
Jodnatrium (Natriumjodid)		Salpetersaures Silber (Silbernitrat)		Jodsilber (Silberjodid)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)
b. Na^2CO^3	+	$Ba(NO^3)^2$	=	$BaCO^3$	+	$2NaNO^3$
Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Jodoformium.**

Das kleinkrystallinische, fettglänzende Pulver ist von citronengelber Farbe, safranartigem Geruche und von angenehmem, an Jod erinnerndem Geschmack, in Wasser unlöslich, in konzentriertem Weingeist und Aether löslich. Auf dem Platinbleche erhitzt schmilzt es und verdampft hierauf, wobei es keinen alkalisch reagierenden Rückstand hinterlassen darf, herrührend von kohlensaurem Natrium.

Chlorsubstitutionen des Aethans.

Monochloräthan (Chloräthyl).

$$C^2H^5.Cl = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2Cl. \end{array}$$

Darstellung. Man sättigt absoluten Aethylalkohol mit trocknem Chlorwasserstoffgas, läfst einige Tage stehen und destilliert das Chloräthyl über. Es stellt eine farblose, sehr flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit dar.

$\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert \\ CH^2OH \end{array}$	+	HCl	=	$\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert \\ CH^2Cl \end{array}$	+	H^2O
Aethylalkohol		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Monochloräthan (Aethylchlorid)		Wasser

Dichloräthan.

Es gibt zwei isomere Verbindungen des Dichloräthans, welche die empirische Formel $C^2H^4Cl^2$ besitzen. In der einen wird das zwei-



wertige Radical Aethyliden $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH= \end{array}$ angenommen und die Verbindung als Aethylidenchlorid bezeichnet, in der anderen das zweiwertige Radical Aethylen $\begin{array}{l} CH^2- \\ | \\ CH^2- \end{array}$, und diese Verbindung wird Aethylenchlorid genannt.

Aethylidenchlorid (Aethylidenum bichloratum).

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHCl^2. \end{array}$$

Darstellung. Man löst Phosphorchlorid in Acetaldehyd und erhitzt dann im Wasserbade auf 60 bis 80°. Es destilliert Aethylidenchlorid als farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit über, und Phosphoroxychlorid bleibt zurück.

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ COH \end{array}} + \underset{\substack{\text{Phosphorchlorid} \\ \text{Phosphor-} \\ \text{pentachlorid)}}}{PCl^5} = \underset{\text{Aethylidenchlorid}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{POCl^3}$$

Aethylenchlorid.

(Aethylenum bichloratum. Elaylchlorür. Oel der holländischen Chemiker.)

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl. \end{array}$$

Darstellung. Werden gleiche Volumina trockenen Aethylen- und Chlorgases in einen Ballon geleitet, so verbinden sich selbe zu Aethylenchlorid, das sich zu einer farblosen, chloroformartig riechenden Flüssigkeit verdichtet.

$$\underset{\text{Aethylen}}{\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} = \underset{\text{Aethylenchlorid}}{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}}$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Aethan oder Aethylenchlorid entstehen ferner:

Trichloräthan	$C^2H^3Cl^3$
Tetrachloräthan	$C^2H^2Cl^4$
Pentachloräthan	C^2HCl^5 und
Hexachloräthan	C^2H^6.

Die Bromsubstitutionen des Aethans sind den Chlorsubstitutionen desselben analog zusammengesetzt. Auch werden sie auf ganz analoge Weise dargestellt. Dasselbe ist der Fall bei den Jodsubstitutionen, von denen aber nur Monojodäthan C^2H^5J und Dijodäthan $C^2H^4J^2$ bekannt sind.

2) Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Olefine). In diesen sind 2 der vorhandenen Kohlenwasserstoffe durch je 2 Wertigkeiten unter sich verbunden. Sie besitzen 1 bis 30 Atome Kohlenstoff und der Wasserstoff ist gleich der doppelten Anzahl Kohlenstoffatome. Sie sind teils gasförmig, teils flüssig, teils fest. Es gehören hierher:

Aethylen $C^2H^4 = \begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array}$

Propylen $C^3H^6 = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array}$

Butylen $C^4H^8 = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array}$

Amylen $C^5H^{10} = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array}$

ferner:

Hexylen C^6H^{12}
Heptylen C^7H^{14}
Octylen C^8H^{16} etc.

Kommen die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit Chlor oder Brom zusammen, so lagern sich je 2 Atome derselben an den Kohlenwasserstoff an und heben dadurch die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome auf, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylen}}{\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array}} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} = \underset{\text{Aethylenchlorid}}{\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}}$$

Die Glieder dieser Reihe finden sich im Steinöl, im Ozokerit oder Erdwachs, und entstehen bei der trockenen Destillation organischer Stoffe, wie Holz, Steinkohlen, Fette und Harze.

Aethylen (Oelbildendes Gas; Elayl).

$$C^2H^4 = \begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2. \end{array}$$

Siehe Seite 227.

Propylen C^3H^6. Butylen C^4H^8. Amylen C^5H^{10}.

Das Propylen und Butylen sind Produkte der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Körper und deshalb im Leuchtgase enthalten. Sie entstehen, wie auch das Amylen, durch Behandeln der betreffenden Alkohole mit wasserentziehenden Stoffen, wie konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink etc. (a), oder indem die Halogenverbindungen der einwertigen Alkoholradicale mit weingeistiger Kalilauge behandelt werden (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Propylalkohol}}{C^3H^7.OH} = \underset{\text{Propylen}}{C^3H^6} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Jodpropyl}}{C^3H^7J} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Propylen}}{C^3H^6} + \underset{\text{Jodkalium (Kaliumjodid)}}{KJ} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Von dem Butylen sind 3, von dem Amylen 5 Isomerien bekannt. Das gewöhnliche Amylen, Isoamylen, das man durch Destillation des gewöhnlichen Amylalkohols mit Zinkchlorid erhält, besitzt die Strukturformel

```
CH³ CH³
  \ /
   CH
   |
   CH
   ||
   CH²
```

3) **Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.** Die Acetylene besitzen entweder 2 Kohlenstoffatome mit je 3 oder 3 Kohlenstoffatome mit je 2 Wertigkeiten unter sich verbunden. Sie besitzen die allgemeine Formel C^nH^{2n-2}, n gleich der Anzahl der Kohlenstoffatome. Sie bilden sich bei der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Körper und sind daher im Leuchtgase enthalten. Hierher gehören:

```
Acetylen  C²H² = CH
                 |||
                 CH

                 CH³
                 |
Allylen   C³H⁴ = C
                 |||
                 CH

                       CH³
                       |
                       CH
Crotonylen  C⁴H⁶ =     ||
                       C
                       ||
                       CH²
```

ferner: Valerylen C^5H^8
Hexoylen (Allyl) C^6H^{10}.

Acetylen.

$$C^2H^2 = \begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array}$$

Darstellung. Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich direkt, wenn man den elektrischen Flammenbogen zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre übertreten läfst (a), oder wenn weingeistige Kalilauge auf Aethylenbromid einwirkt (b). Es ist ein farbloses, unangenehm riechendes, giftiges Gas.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Kohlenstoff}}{C^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} = \underset{\text{Acetylen}}{\begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array}}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Aethylenbromid}}{\begin{array}{c} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{array}} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Acethylen}}{\begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array}} + \underset{\substack{\text{Bromkalium} \\ \text{(Kaliumbromid)}}}{2KBr} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

4) Die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Sie enthalten die Kohlenstoffatome in geschlossener Kette und zwar abwechselnd durch je 1 und 2 Wertigkeiten mit einander verbunden (siehe aromatische Verbindungen).

II. Alkohole.

Die Alkohole sind meist flüssige, flüchtige, brennbare Stoffe, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Sie können betrachtet werden als Hydroxyde der Alkoholradicale oder als Kohlenwasserstoffe, in denen 1 oder mehrere Atome Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl Hydroxylgruppen OH ersetzt sind. Je nach der Anzahl der in einem Alkohol enthaltenen Hydroxylgruppen unterscheidet man ein-, zwei-, drei- oder mehratomige (ein-, zwei-, drei- oder mehrsäurige) Alkohole.

Die Alkoholradicale (Kohlenwasserstoffreste) sind, je nachdem sie sich mit ein, zwei oder drei Hydroxylgruppen verbinden können, ein-, zwei- oder dreiwertig.

Einwertige Alkoholradicale sind:

Methyl CH^3
Aethyl C^2H^5

Propyl C^3H^7
Butyl C^4H^9
Amyl C^5H^{11} etc.

Zweiwertige Alkoholradicale sind:

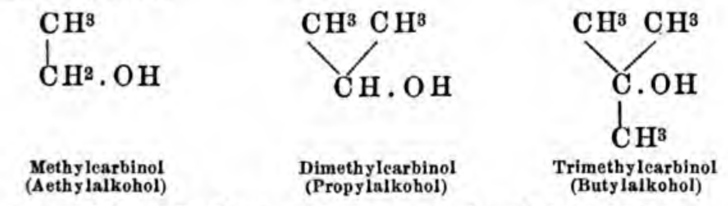
Aethylen C^2H^4
Propylen C^3H^6
Butylen C^4H^8 etc.

Ein dreiwertiges Alkoholradical ist:

Glyceryl C^3H^5.

Einatomige Alkohole.

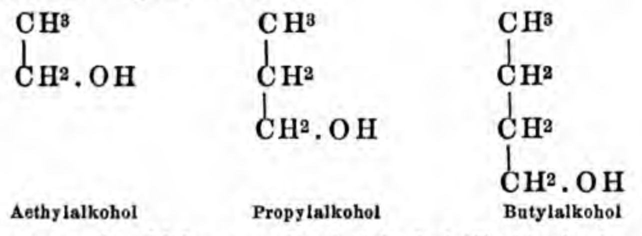
Die allgemeine Formel der einatomigen Alkohole ist $C^nH^{2n+1}.OH$. Sie lassen sich von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten, indem 1 Wasserstoffatom derselben durch Hydroxyl OH ersetzt ist. Methylalkohol z. B. leitet sich ab von dem Kohlenwasserstoff Methan CH^4 und besitzt daher die Formel $CH^3.OH$ etc. Sie lassen sich ferner ableiten von Methylalkohol, Carbinol genannt, $CH^3.OH$, indem 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch einwertige Alkoholradicale ersetzt sind, z. B.:



Methylcarbinol (Aethylalkohol) — Dimethylcarbinol (Propylalkohol) — Trimethylcarbinol (Butylalkohol)

Je nachdem die Hydroxylgruppe zu den Kohlenstoffatomen gelagert ist, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre einatomige Alkohole.

Bei den primären Alkoholen ist die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gelagert, das weiter nur noch mit einem Kohlenstoffatom in Verbindung ist, z. B.:



Aethylalkohol — Propylalkohol — Butylalkohol

Man kann sie ableiten von Methylalkohol (Carbinol), in welchem

1 Atom Wasserstoff durch 1 einwertiges Alkoholradical ersetzt ist. Es ist die Gruppe $CH^2.OH$ mit Wasserstoff oder einem Alkoholradical verbunden, z. B.:

$$\begin{array}{cccc} H & CH^3 & C^2H^5 & C^3H^7 \\ | & | & | & | \\ CH^2.OH & CH^2.OH & CH^2.OH & CH^2.OH \end{array}$$

Carbinol (Methylalkohol)	Methylcarbinol (Aethylalkohol)	Aethylcarbinol (Propylalkohol)	Propylcarbinol (Butylalkohol)

Bei der Oxydation der primären Alkohole geht die Gruppe $CH^2.OH$ in COH über und es entstehen Aldehyde (a); durch weitere Oxydation entstehen aus den Aldehyden Säuren, indem die Gruppe COH in $CO.OH$, Carboxylgruppe, übergeht (b).

$$\text{a.}\quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COH \end{array} + H^2O$$

Aethylalkohol — Sauerstoff — Acetaldehyd — Wasser

$$\text{b.}\quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COH \end{array} + O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

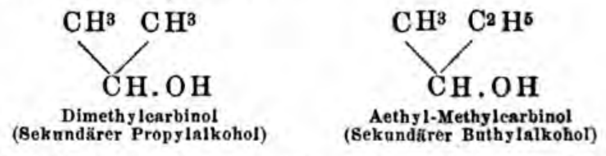
Acetaldehyd — Sauerstoff — Essigsäure

Bei den **sekundären** Alkoholen ist die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gelagert, das noch mit 2 anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Sekundärer Propylalkohol — Sekundärer Butylalkohol

Man kann sie ableiten von Methylalkohol (Carbinol) $CH^3.OH$, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 2 einwertige Alkoholradicale ersetzt sind. Es ist demnach die Gruppe $CH.OH$ an 2 einwertige Alkoholradicale gebunden, z. B.:



Dimethylcarbinol (Sekundärer Propylalkohol) — Aethyl-Methylcarbinol (Sekundärer Buthylalkohol)

Bei der Oxydation der sekundären Alkohole verwandelt sich die Gruppe $CH.OH$ in CO und es entstehen Ketone (a) und diese zer-

fallen bei weiterer Oxydation in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt (b), z. B.:

$$\text{a.}\quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array} + O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + H^2O$$

Sekundärer Propylalkohol — Sauerstoff — Dimethylketon (Aceton) — Wasser

$$\text{b.}\quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + 3O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Dimethylketon (Aceton) — Sauerstoff — Essigsäure — Ameisensäure

Bei den tertiären Alkoholen ist die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, das noch mit 3 anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^3\ \ CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C-OH \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3\ \ C^2H^5 \\ \diagdown\ \diagup \\ C-OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Tertiärer Butylalkohol — Tertiärer Amylalkohol

Man kann sie ableiten von Methylalkohol (Carbinol) $CH^3.OH$, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch 3 einwertige Alkoholradicale ersetzt sind. Es ist die Gruppe C.OH mit 3 einwertigen Alkoholradicalen verbunden, z. B.:

$$C(CH^3)^3.OH \qquad C(CH^3)^2(C^2H^5).OH$$

Trimethylcarbinol (Tertiärer Butylalkohol) — Aethyldimethylcarbinol (Tertiärer Amylalkohol)

Bei der Oxydation zerfallen die tertiären Alkohole unmittelbar in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

Man unterscheidet ferner zwischen normalen Alkoholen und Isoalkoholen. N o r m a l e Alkohole sind solche, bei denen jedes Kohlenstoffatom nur mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen verbunden ist, die Endkohlenstoffe aber nicht mit einander in Verbindung stehen, so dafs eine einfache offene Kette von Kohlenstoffatomen entsteht. Bindet jedoch 1 Kohlenstoffatom, das innerhalb der Kette mit 2 anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, noch ein drittes oder viertes Kohlenstoffatom, so entsteht eine Seiten- oder Nebenkette, und solche Alkohole heifsen Isoalkohole, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Primärer Isobutylakohol

Einatomige Alkohole sind:

Methylalkohol	$CH^3 . OH$
Aethylalkohol	$C^2H^5 . OH$
Propylalkohol	$C^3H^7 . OH$
Butylalkohol	$C^4H^9 . OH$
Amylalkohol	$C^5H^{11} . OH$
etc.	etc.
Cetylalkohol	$C^{16}H^{33} . OH$
Cerylalkohol	$C^{27}H^{55} . OH$
Melissylalkohol	$C^{30}H^{61} . OH$

Methylalkohol (Methylhydroxyd; Holzgeist).

$$CH^3.OH = \begin{array}{l} H \\ | \\ CH^2.OH. \end{array}$$

Darstellung. 1) Bei der trockenen Destillation des Holzes werden brennbare Gase (Holzgas), Holztheer und Holzessig gewonnen. Letzterer besteht vorzüglich aus Methylalkohol und Essigsäure. Nachdem derselbe von Holztheer getrennt, wird er einer fraktionierten Destillation unterworfen. Es destilliert roher Methylalkohol, der noch mit brenzlichen Stoffen, Aceton, essigsaurem Methyläther etc. verunreinigt ist. Um ihn von diesen Stoffen zu befreien, wird er mit überschüssigem geschmolzenem Chlorcalcium versetzt, womit der Methylalkohol eine bei 100⁰ noch nicht zersetzbare Verbindung eingeht. Man erhitzt hierauf zur Verjagung der flüchtigen Stoffe im Wasserbade und zerlegt die Chlorcalciumverbindung, indem man sie mit Wasser destilliert. Methylalkohol destilliert über, der über Aetzkalk rektifiziert wird.

2) Chemisch rein erhält man den Methylalkohol durch Destillation von oxalsaurem Methyläther mit Kalilauge. Es bildet sich oxalsaures Kalium und Methylalkohol destilliert über, der über Aetzkalk rektifiziert wird.

$$\underset{\text{Oxalsaurer Methyläther}}{\begin{array}{l} CO.OCH^3 \\ | \\ CO.OCH^3 \end{array}} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Oxalsaures Kalium}}{\begin{array}{l} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{array}} + 2\underset{\text{Methylalkohol}}{\begin{array}{l} H \\ | \\ CH^2.OH \end{array}}$$

Eigenschaften. 1) Der Methylalkohol stellt eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit dar, die sich mit Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen leicht mischen läfst. Mit Chlorcalcium und Baryumhydroxyd verbindet er sich zu krystallisierbaren Verbindungen, die durch Wasser wieder zerlegt werden.

2) Oxydierende Agentien verwandeln den Methylalkohol in Methylaldehyd (Formaldehyd) (a) und dann weiter in Ameisensäure (b).

a. $\overset{H}{\underset{|}{}}CH^2.OH + O = \overset{H}{\underset{|}{}}COH + H^2O$

Methylalkohol — Sauerstoff — Methylaldehyd (Formaldehyd) — Wasser

b. $\overset{H}{\underset{|}{}}COH + O = \overset{H}{\underset{|}{}}CO.OH$

Methylaldehyd (Formaldehyd) — Sauerstoff — Ameisensäure

3) Mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt bildet sich Methylschwefelsäure (a). Erwärmt man die Mischung, so entsteht je nach der Menge der auf einander einwirkenden Bestandteile Methyläther (b) oder Schwefelsäure-Methyläther (c).

a. $\overset{H}{\underset{|}{}}CH^2.OH + H^2SO^4 = \overset{H}{\underset{|}{}}CH^2.HSO^4 + H^2O$

Methylalkohol — Schwefelsäure — Methylschwefelsäure — Wasser

b. $\overset{H}{\underset{|}{}}CH^2.OH + \overset{H}{\underset{|}{}}CH^2.HSO^4 = \left.\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^3\end{matrix}\right\}O + H^2SO^4$

Methylalkohol — Methylschwefelsäure — Methyläther — Schwefelsäure

c. $2\,\overset{H}{\underset{|}{}}CH^2.OH + H^2SO^4 = \left.\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^3\end{matrix}\right\}SO^4 + 2H^2O$

Methylalkohol — Schwefelsäure — Schwefelsäure-Methyläther — Wasser

4) Rauchende Chlorwasserstoffsäure verwandelt den Methylalkohol in Chlormethyl.

$\overset{H}{\underset{|}{}}CH^2.OH + HCl = CH^3Cl + H^2O$

Methylalkohol — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlormethyl — Wasser

5) Kalium und Natrium lösen sich in Methylalkohol unter Bildung von Kalium- oder Natriummethylat und Entwicklung von Wasserstoffgas.

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{\overset{H}{\underset{CH^2.OH}{|}}} + \underset{\text{Natrium}}{Na} = \underset{\text{Natriummethylat}}{\overset{H}{\underset{CH^2.ONa}{|}}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H}$$

6) Leitet man Chlorgas in Methylalkohol bei Gegenwart von Aetzalkalien, so bildet sich Chloroform neben ameisensaurem Kalium und Chlorkalium.

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{2\overset{H}{\underset{CH^2.OH}{|}}} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} + \underset{\text{Chlor}}{4Cl^2} =$$

$$\underset{\text{Trichlormethyl (Chloroform)}}{CHCl^3} + \underset{\text{Chlorkalium (Kaliumchlorid)}}{5KCl} + \underset{\text{Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat)}}{\overset{H}{\underset{CO.OK}{|}}} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O}$$

Aethylalkohol.

$$C^2H^5.OH = \overset{CH^3}{\underset{CH^2.OH}{|}}$$

Bildung. Der Aethylalkohol ist ein Produkt der geistigen Gährung verschiedener Zuckerarten, die durch die Lebensthätigkeit niederer Pflanzenorganismen (Fermente) sich in Alkohol und Kohlensäureanhydrid spalten. Nebenbei bilden sich auch noch kleine Mengen anderer Alkohole, wie Amylalkohol (Fuselöl) und Glycerin, sowie Bernsteinsäure.

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{2C^2H^5.OH} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{2CO^2}$$

Darstellung. 1) Man destilliert alkoholhaltige Flüssigkeiten, wie Wein, Obstwein, Bier, Weinhefe. Durch Destillation des Weines erhält man den sogenannten Franzbranntwein und Cognac.

2) Man läfst zuckerhaltige Stoffe, wie die Abfälle bei der Zuckergewinnung aus Zuckerrohr oder Rüben, den Saft der Kirschen, Zwetschgen etc. gähren, wobei der Zucker in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zerfällt; ersterer wird abdestilliert. Der aus dem Zuckerrohrsafte durch Gährung gewonnene Alkohol wird Rum genannt.

Formel siehe oben bei Bildung von Aethylalkohol.

3) Aus stärkemehlhaltigen Stoffen, wie Kartoffeln, Getreide, wird Aethylalkohol gewonnen, indem man sie zuerst dem Maischprozefs unterwirft. Man bringt sie zerkleinert und mit Wasser angerührt mit gekeimter Gerste, Gerstenmalz, zusammen und erwärmt die Masse längere Zeit auf 60°. Das Malz enthält ein Ferment, die Diastase,

welche das Stärkmehl in eine gährungsfähige Zuckerart, Maltose, und in Dextrin umwandelt (a). Die zuckerhaltige Flüssigkeit wird sodann mit Hefe versetzt und bei einer Temperatur von 15 bis 20° gähren gelassen. Die Hefe, das Ferment der geistigen Gährung, verwandelt die Maltose in Aethylalkohol und Kohlensäureanhydrid (b) und ersterer wird durch Destillation gewonnen. Da sich neben Aethylalkohol auch noch kleine Mengen von Propyl-, Butyl- und Amylalkohol bilden, die bei der Destillation als sogenanntes Fuselöl übergehen, so mufs der Aethylalkohol zur Reinigung über frisch geglühte Holzkohle rektifiziert werden. Der aus Reis gewonnene Alkohol heifst Arrak.

Der Geruch und Geschmack des Cognacs, Rums und Arraks ist bedingt durch die Bildung gewisser Fuselöle. Cognac enthält besonders ätherartige Verbindungen der Caprin- und Caprylsäure, Rum und Arrak Buttersäure-Aether.

a. $$\underset{\text{Stärkemehl}}{x\,C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Wasser}}{x\,H^2O} = \underset{\text{Maltose}}{x\,C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Dextrin}}{x\,C^6H^{10}O^5}$$

b. $$\underset{\text{Maltose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{4C^2H^5.OH} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{4CO^2}$$

4) Der wasserfreie oder absolute Alkohol wird gewonnen, indem der durch Destillation gewonnene, welcher noch 5 bis 10 Proz. Wasser enthält, mit wasserentziehenden Stoffen, wie Pottasche, Aetzkalk etc. behandelt und destilliert wird.

Eigenschaften. 1) Der Aethylalkohol stellt eine farblose, dünne, brennbare Flüssigkeit dar von 0,795 spez. Gew. bei 15° C., die begierig Wasser anzieht und sich mit Wasser unter Erwärmen und Kontraktion des Gemisches mischt. Er mischt sich auch mit Aether, Chloroform, Glycerin und vielen ätherischen Oelen. Viele Stoffe, wie Kampher, Jod, Harze, Alkaloide, Farbstoffe, Seifen etc. lösen sich darin auf. Mit einigen wasserfreien Salzen, wie Chlorcalcium, salpetersaures Magnesium etc. verbindet er sich zu krystallinischen Verbindungen, welche Alkoholate genannt werden.

2) Oxydierende Agentien verwandeln den Aethylalkohol in Acetaldehyd (a) und diesen weiter in Essigsäure (b).

a. $$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH^2.OH\end{array}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ COH\end{array}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ COH\end{array}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Essigsäure}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CO.OH\end{array}}$$

3) Mit konzentrierter Schwefelsäure mischt sich der Aethylalkohol unter starker Erwärmung und Bildung von Aethylschwefelsäure (a). (Diese ist in dem officinellen Präparate: Mixtura sulfurica acida enthalten.) Erwärmt man das Gemisch bei überschüssigem Aethylalkohol auf 140°, so setzt sich letzterer mit der Aethylschwefelsäure um in Aether und Schwefelsäure (b). Ist kein Aethylalkohol vorhanden, so entsteht aus der Aethylschwefelsäure beim Erhitzen Aethylen und Schwefelsäure (c).

a. $\underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$

b. $\underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} = \underset{\text{Aether}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4}$

c. *Formel siehe bei Darstellung von Aethylen Nr. 2 b Seite 228.*

4) Rauchende Chlorwasserstoffsäure verwandelt den Aethylalkohol in Chloräthyl, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure in Bromäthyl oder Jodäthyl.

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{HCl} = \underset{\text{Chloräthyl}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2Cl\end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

5) Leitet man Chlor in Aethylalkohol, so bildet sich Acetaldehyd und Chlorwasserstoff (b) und sodann aus ersterem Chloral (b).

a. $$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\COH\end{matrix}} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{2HCl}$$

b. $$\underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\COH\end{matrix}} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl^2} = \underset{\text{Chloral (Trichloraldehyd)}}{\begin{matrix}CCl^3\\|\\COH\end{matrix}} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{3HCl}$$

6) Kalium und Natrium lösen sich in Aethylalkohol auf unter Bildung von Kalium- oder Natriumäthylat und Entwicklung von Wasserstoffgas.

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Natrium}}{Na} = \underset{\text{Natriumäthylat}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.ONa\end{matrix}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H}$$

Deutsche Pharmac. **Prüfung von Spiritus.**

1) Farblose, klare, flüchtige, leicht entzündliche, mit wenig leuchtender Flamme brennende, neutrale Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche und bren-

nendem Geschmacke. Spez. Gew. 0,830 bis 0,834, einem Gehalt von 91,2 bis 90 Volumprozenten oder 87,2 bis 85,6 Gewichtsprozenten Alkohol entsprechend.

2) Der Weingeist mufs sich mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischen. Ein gröfserer Gehalt an Fuselöl oder Harz würde eine Trübung veranlassen.

3) Werden 50 gr Weingeist mit Zusatz von 10 Tropfen Kalilauge bis auf etwa 5 gr verdunstet und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so darf sich kein Geruch nach Fuselöl entwickeln. Wurde der rohe Weingeist über übermangansaures Kalium oder Schwefelsäure und essigsaures Natrium rektifiziert, so entstehen aus dem Fuselöl (Amylalkohol) angenehm riechende sogen. Fruchtäther, wie baldriansaurer Amyläther, essigsaurer Amyläther etc. (a). Beim Behandeln eines solchen Weingeistes mit Aetzkali wird dieser Aether zerlegt, indem Amylalkohol sich bildet (b), und beim Uebersättigen mit Schwefelsäure tritt der Geruch nach Fuselöl deutlich hervor.

a. $$C^5H^{11}.OH + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.ONa \end{matrix} + H^2SO^4 =$$

Amylalkohol — Essigsaures Natrium (Natriumacetat) — Schwefelsäure

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OC^5H^{11} \end{matrix} + NaHSO^4 + H^2O$$

Essigsaurer Amyläther — Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat) — Wasser

b. $$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OC^5H^{11} \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + C^5H^{11}.OH$$

Essigsaurer Amyläther — Kaliumhydroxyd — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) — Amylalkohol

4) Werden in einem Probierrohre gleiche Volumen Schwefelsäure und Weingeist vorsichtig über einander geschichtet, so darf sich zwischen beiden Flüssigkeiten keine rosenrote Zone bilden. Letzteres wäre der Fall, wenn dem Weingeiste Runkelrübenspiritus beigemengt wäre.

5) Wenn man 10 gr Weingeist mit 20 Tropfen übermangansaurer Kaliumlösung vermischt, so darf die Flüssigkeit ihre Farbe erst nach längerer Zeit (20 Minuten) in gelb verändern. Enthält der Weingeist fremde organische Stoffe, wie brenzliche Stoffe enthaltenden Methylalkohol, so tritt diese Farbenveränderung alsbald ein.

6) Der Weingeist darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt werden es würde dieses einen Metallgehalt anzeigen.

$$\left(\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.O \end{matrix}\right)^2 Cu + H^2S = CuS + 2\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Essigsaures Kupfer (Kupferacetat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelkupfer (Cuprisulfid) — Essigsäure

7) Durch Ammoniak darf er nicht gefärbt werden; eine gelbliche Färbung würde einen Gerbstoffgehalt anzeigen.

8) Beim Verdunsten hinterlasse er keinen Rückstand.

Prüfung von Spiritus dilutus.

Klare, farblose Flüssigkeit von 0,892 bis 0,896 spez. Gewicht, welche 67,5 bis 69,1 Volumprozente oder 59,8 bis 61,5 Gewichtsprozente Alkohol enthält.

Prüfung von Spiritus vini Cognac.

Klare, gelbe Flüssigkeit von angenehmem, geistigem Geruche und Geschmacke. Der daraus durch Destillation gewonnene Weingeist mufs frei von Fuselöl und nicht sauer sein. Spez. Gew. 0,920 bis 0,924. Der Gehalt an Alkohol betrage 46 bis 50 Gewichtsprozente.

Oesterr. Pharmac. Spiritus vini concentratus.
(Spiritus Vini rectificatissimus.)

Prüfung. Er sei wasserhell, farblos, von rein geistigem Geruche und Geschmacke, frei von jeder Verunreinigung mit Fuselöl. Er enthalte bei einer Temperatur von 15° C. (12° R.) in 100 Raumteilen 90 Raumteile Alkohol. Spez. Gew. 0,8336.

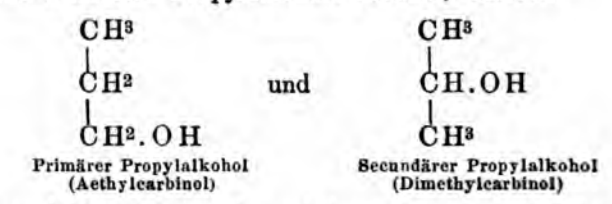
Spiritus vini dilutus.

100 Raumteile 90proz. Weingeist von 15° C. vermische man mit 31,05 Raumteilen destillierten Wassers oder 100 Gewichtsteile Weingeist vermische man mit 37,18 Gewichtsteilen Wasser. Er enthält in 100 Raumteilen 70 Volumprozente Alkohol. Spez. Gewicht 0,892.

Propylalkohol.

$C^3H^7.OH.$

Es sind 2 isomere Propylalkohole bekannt, nämlich



Primärer Propylalkohol (Aethylcarbinol) — Secundärer Propylalkohol (Dimethylcarbinol)

Ersterer bildet sich bei der geistigen Gährung und ist ein Bestandteil des Fuselöls, letzterer entsteht bei Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Aceton.

Butylalkohol.

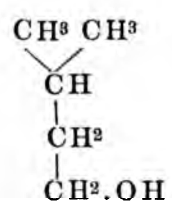
$C^4H^9.OH.$

Es sind 4 isomere Butylalkohole bekannt. Sie werden teils künstlich dargestellt, teils sind sie Bestandteile des Fuselöls.

Amylalkohol.

$C^5H^{11}.OH.$

Es sind 6 isomere Amylalkohole bekannt. Der bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten sich bildende und bei der Rektifikation des Aethylalkohols zuletzt übergehende Amylalkohol (Fuselöl) ist der Hauptsache nach primärer Isoamylalkohol:



Die übrigen Amylalkohole sind teils Bestandteile des Fuselöls, teils Kunstprodukte.

Caproylalkohol.

$C^6H^{13}.OH.$

Oenanthylalkohol.

$C^7H^{15}.OH.$

Caprylalkohol.

$C^8H^{17}.OH.$

Diese Alkohole sind in dem Fuselöle der Weintrester enthalten. Theoretisch existieren viele Isomerien dieser Alkohole, doch sind nur wenige näher bekannt.

Cetylalkohol (Aethal).

$C^{16}H^{33}.OH.$

Als zusammengesetzter Aether, Palmitinsäure-Cetyläther

$$\begin{array}{l} C^{15}H^{31} \\ | \\ CO.OC^{16}H^{33} \end{array}$$

macht er den Hauptbestandteil des Walrats aus.

Cerylalkohol.

$C^{27}H^{55}.OH.$

Er macht als Cerotinsäure-Ceryläther

$$\begin{array}{l} C^{26}H^{53} \\ | \\ CO.OC^{27}H^{55} \end{array}$$

den Hauptbestandteil des chinesischen Wachses aus

Melissylalkohol (Miricylalkohol).

$C^{30}H^{61}.OH.$

Der in heifsem Alkohol unlösliche Teil des Bienenwachses, Miri-

cyn genannt, besteht aus einem Gemenge von **Palmitinsäure-Melissyläther**

$$\begin{array}{l} C^{15}H^{31} \\ | \\ CO.O.C^{30}H^{61} \end{array}$$

und Stearinsäure-Melissyläther

$$\begin{array}{l} C^{17}H^{35} \\ | \\ CO.O\,C^{30}H^{61}. \end{array}$$

Zweiatomige Alkohole (Glycole).

Die allgemeine Formel der zweiatomigen Alkohole ist $C^n H^{2n}(OH)^2$. Sie entstehen aus den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, indem 2 Wasserstoffatome derselben durch 2 Hydroxylgruppen OH ersetzt sind, und zwar sind letztere stets an 2 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden; z. B.:

$$C^2H^4(OH)^2 = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Aethylenglycol

$$C^3H^6(OH)^2 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Propylenglycol

$$C^4H^8(OH)^2 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Butylenglycol

Sie finden sich in der Natur nicht. Man stellt sie dar, indem man die Dihaloidsubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe mit essigsaurem Silber versetzt (a) und den gebildeten Essigsäureäther mit Kaliumhydroxyd zersetzt (b).

$$\text{a.}\quad C^2H^4Br^2 + 2\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OAg \end{array} = \left(\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.O \end{array}\right)^2 C^2H^4 + 2AgBr$$

Dibromäthan — Essigsaures Silber (Silberacetat) — Essigsaurer Aethylenäther — Bromsilber (Silberbromid)

$$\text{b.}\quad \left(\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.O \end{array}\right)^2 C^2H^4 + 2KOH = C^2H^4(OH)^2 + 2\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{array}$$

Essigsaurer Aethylenäther — Kaliumhydroxyd — Aethylenglycol — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

Bei der Oxydation der zweiatomigen Alkohole bilden sich entweder Alkoholsäuren (siehe diese) (a) oder bei weiterer Oxydation zweibasische organische Säuren (b) oder sie zerfallen in Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Aethylenglycol}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Dreiatomige Alkohole.

Sie besitzen die allgemeine Formel $C^n H^{2n-1}(OH)^3$. Man leitet sie ab von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, indem 3 Atome Wasserstoff durch 3 Hydroxylgruppen OH ersetzt werden. Hierher gehört:

Glycerin.

$$C^3H^5(OH)^3 = \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$$

Es kann betrachtet werden als das Hydroxyd des dreiwertigen Radicals Glyceryl C^3H^5 oder als Propan C^3H^8, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch 3 Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Vorkommen. Das Glycerin ist in geringer Menge in den vergohrenen, weingeistigen Flüssigkeiten enthalten und stellt in Verbindung mit den Fettsäuren die natürlichen Fette dar.

Darstellung. Man scheidet aus den Fetten, namentlich Talg oder Palmöl, welche das Glycerin an Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure gebunden in Form zusammengesetzter Aether enthalten, das Glycerin ab, indem man sie entweder für sich oder mit Schwefelsäure oder Aetzkalk versetzt, überhitzten Wasserdämpfen aussetzt. Die Fette werden dadurch in Glycerin und Fettsäuren zerlegt, welch' beide mit den Wasserdämpfen überdestillieren. Die Fettsäuren scheiden sich als feste Masse ab, die Glycerinlösung wird im Vacuum konzentriert, zur Entfärbung mit tierischer Kohle behandelt und nochmals mit überhitzten Wasserdämpfen destilliert.

$$C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3 + 3H^2O = C^6H^5(OH)^3 + 3C^{18}H^{36}O^2$$

Stearinsäure-Glycerinäther (Tristearin) — Wasser — Glycerin — Stearinsäure

Auf analoge Weise wird der Palmitinsäure- und Oelsäure-Glycerinäther zerlegt.

Eigenschaften. 1) Das Glycerin ist eine farblose, syrupartige, süfs schmeckende Flüssigkeit, die sich bei Abschlufs von Luft unzersetzt destillieren läfst und in einer offenen Schale über Feuer erhitzt mit wenig leuchtender Flamme verbrennt. Stärker abgekühlt krystallisiert es unter gewissen Bedingungen. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser und Weingeist. Es löst verschiedene Metalloxyde, alkalische Erden und Alkaloide.

2) Mit wasserentziehenden Stoffen, wie saurem schwefelsaurem Kalium, Phosphorsäureanhydrid etc. erwärmt zerfällt das Glycerin in Wasser und Acrolein.

$$C^3H^5(OH)^3 = C^3H^4O + 2H^2O$$

Glycerin — Acrolein — Wasser

3) Mit konzentrierter Schwefelsäure verbindet sich das Glycerin zu Glycerinschwefelsäure, die leicht zersetzbar ist.

$$C^3H^5(OH)^3 + H^2SO^4 = C^3H^5\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\O.SO^3H\end{matrix}\right. + H^2O$$

Glycerin — Schwefelsäure — Glycerinschwefelsäure — Wasser

4) Wird Glycerin in ein erkaltetes Gemisch von 2 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil rauchender Salpetersäure eingetragen und giesst man die Mischung in kaltes Wasser, so scheidet sich Salpetersäure-Glycerinäther (Nitroglycerin) aus.

$$C^3H^5(OH)^3 + 3HNO^3 = C^3H^5(O.NO^2)^3 + 3H^2O$$

Glycerin — Salpetersäure — Salpetersäure-Glycerinäther (Nitroglycerin) — Wasser

5) Mit Kaliumhydroxyd zusammengeschmolzen entwickelt sich Wasserstoffgas unter Bildung von essigsaurem und ameisensaurem Kalium.

$$C^3H^5(OH)^3 + 2KOH =$$

Glycerin — Kaliumhydroxyd

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OK\end{matrix} + \begin{matrix}H\\|\\CO.OK\end{matrix} + H^2O + 2H^2$$

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) — Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat) — Wasser — Wasserstoff

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Glycerin.**

1) Klare, farb- und geruchlose, süfse, neutrale, syprupartige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist, nicht aber in Aether, Chloroform und fetten Oelen löslich ist. Spez. Gew. 1,225 bis 1,235.

2) Mit 5 Teilen Wasser verdünnt werde das Glycerin weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium verändert. Ist Bleioxyd oder Kupferoxyd als Blei- oder Kupferglycerid gelöst, so scheidet Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelblei oder Schwefelkupfer aus (a). Ist Eisen gelöst, so entsteht durch Schwefelammonium ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen (b).

a. $C^3H^6PbO^3 + H^2S = PbS + C^3H^5(OH)^3$

Bleiglycerid — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Glycerin

b. *Formel siehe bei Erkennung der Eisenoxydulsalze Nr. 1 a Seite 607.*

3) Das mit 5 Teilen Wasser verdünnte Glycerin soll durch salpetersaures Silber nicht getrübt werden; sind Chlorverbindungen zugegen, so entsteht ein weifser Niederschlag von Chlorsilber (a). Durch salpetersaures Baryum entstehe keine weifse Trübung, was Schwefelsäure oder schwefelsaure Verbindungen anzeigen würde (b); durch oxalsaures Ammonium werde die Flüssigkeit nicht weifs getrübt, herrührend von Calciumverbindungen (c). Auch darf durch Chlorcalcium keine Trübung entstehen, was der Fall wäre, wenn Oxalsäure oder oxalsaure Verbindungen vorhanden (d).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum Nr. 2 Seite 93.*
c. *Formel siehe bei Erkennung der Calciumsalze e Seite 387.*

d. $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + CaCl^2 + H^2O = \begin{matrix} CO.O \\ | \\ CO.O \end{matrix} Ca.H^2O + 2HCl$

Oxalsäure — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Wasser — Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

4) In offener Schale bis zum Sieden erhitzt, dann angezündet, verbrenne es ohne Rückstand. Ein schwarzer Rückstand würde Zucker, ein weifser anorganische Salze anzeigen.

5) Auf eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber wirke es bei gewöhnlicher Temperatur binnen einer Viertelstunde nicht reduzierend. Wäre Acrolein, ein Zersetzungsprodukt des Glycerins, zugegen, so würde sich Silber metallisch ausscheiden unter Bildung von Acrylsäure.

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COH \end{matrix} + 2AgNO^3 + H^2O = \begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + Ag^2 + 2HNO^3$$

Acrolein (Acrylsäure-Aldehyd) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Wasser — Acrylsäure — Silber — Salpetersäure

6) Mit dem gleichen Volumen Natronlauge erwärmt, darf es sich weder färben, noch Ammoniak entwickeln. Eine Bräunung würde Traubenzucker (Glycose), Ammoniakentwicklung Ammoniumsalze anzeigen, erkennbar am Geruch und Bräunung eines darübergehaltenen feuchten Curcumapapiers.

Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum Nr. 1 b Seite 351.

7) Mit verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt gebe es keinen unangenehmen, ranzigen Geruch nach Fettsäuren, namentlich Buttersäure.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Glycerinum.**

1) Eine syrupdicke, klare, farb- und geruchlose, süfs schmeckende Flüssigkeit von neutraler Reaktion, in Wasser und Weingeist von 90 Prozent in allen Verhältnissen löslich; spez. Gew. 1,25.

2) Die wässerige Lösung darf weder durch Oxalsäure, noch durch Chlorbaryum, noch durch salpetersaures Silber, noch durch Schwefelwasserstoffwasser

getrübt werden. Oxalsäure würde Calciumsalze (a), Chlorbaryum Schwefelsäure oder deren Verbindungen (b), salpetersaures Silber Chlorverbindungen (c) und Schwefelwasserstoffwasser Metalle (d) anzeigen.

a. *Formel siehe oben bei Prüfung von Glycerin (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 d.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum nitric. concentr. pur. Nr. 2 a Seite 62.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.*
d. *Formel siehe oben bei Prüfung von Glycerin (Deutsche Pharmac.) Nr. 1 a.*

3) Mit einer Auflösung von Natronhydrat gemischt und gekocht darf sie keine Farbenveränderung veranlassen. Eine Bräunung würde Traubenzucker anzeigen.

4) Bei höherer Temperatur verdampft die wässerige Lösung unter teilweiser Zersetzung und soll keinen Rückstand hinterlassen.

Sechsatomige Alkohole.

Sie besitzen die allgemeine Formel $C^n H^{2n-4}(OH)^6$. Man leitet sie ab von dem Kohlenwasserstoff Hexan C^6H^{14}, in welchem 6 Atome Wasserstoff durch 6 Hydroxylgruppen ersetzt sind. Es gehört hierher:

Mannit,

$C^6H^8(OH)^6$,

und die damit isomeren Dulcit und Sorbit.

Der Mannit findet sich vorzüglich in dem Safte der Mannaesche, der Manna, und in vielen andern Pflanzensäften, ebenso der Dulcit; der Sorbit ist in den Vogelbeeren enthalten.

Der Mannit wird dargestellt, indem Manna mit heifsem Alkohol behandelt wird; aus der filtrierten Lösung krystallisiert Mannit beim Erkalten heraus.

Wird Mannit in ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen, so verwandelt er sich in Salpetersäure-Mannitäther (Nitromannit), einen explosiblen Körper, indem die 6 Hydroxylwasserstoffe durch $6NO^2$ vertreten werden.

$$\underset{\text{Mannit}}{C^6H^8(OH)^6} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO^3} = \underset{\text{Salpetersäure-Mannitäther (Nitromannit)}}{C^6H^8(O.NO^2)^6} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O}$$

III. Mercaptane.

(Thioalkohole.)

Denkt man sich in den Alkoholen den Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt, so erhält man die Mercaptane oder Thioalkohole. Sie entstehen durch Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf die Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale; z. B.:

$$C^2H^5Br + KSH = C^2H^5(SH) + KBr$$

Bromäthyl — Kaliumhydrosulfid — Aethylmercaptan — Bromkalium (Kaliumbromid)

Die Mercaptane sind flüchtige, unangenehm riechende Flüssigkeiten.

Der Wasserstoff der Hydrosulfylgruppe SH der Mercaptane läfst sich leicht durch Metalle, wie Quecksilber, Blei, Silber etc. vertreten, und diese Verbindungen heifsen Mercaptide; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5.S \\ C^2H^5.S \end{matrix}\right\} Hg$$ Quecksilbermercaptid.

IV. Aether.

Aether sind flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeiten, die sich betrachten lassen als Verbindungen zweier einwertiger Alkoholradicale mit 1 Atom Sauerstoff (a) oder als einatomige Alkohole, in welchen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch ein einwertiges Alkoholradical ersetzt ist (b). Die Aether stellen die Anhydride der Alkohole dar.

a. $\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} O$ Methyläther — $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$ Aethyläther

b. CH^3-O-CH^3 — $C^2H^5-O-C^2H^5$

Sind die beiden Alkoholradicale im Aether gleich, so ist dieses ein **einfacher Aether**, z. B.: $\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} O$; sind jedoch die Alkoholradicale verschieden, so ist dieses ein **zusammengesetzter Aether**; z. B.: $\left.\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$ Methyl-Aethyläther.

Die Aether bilden sich beim Erhitzen der betreffenden Alkohole mit konzentrierter Schwefelsäure (siehe bei Aethyläther) oder bei Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf die Natriumverbindungen der Alkohole.

$$C^2H^5.ONa + C^2H^5J = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + NaJ$$

Natriumäthylat — Jodäthyl — Aethyläther — Jodnatrium (Natriumjodid)

Ist der die Alkoholradicale verbindende Sauerstoff durch Schwefel vertreten, so entstehen die **Sulfäther** oder **Thioäther**. Man stellt

sie dar, indem man eine alkoholische Lösung von Einfach Schwefelkalium auf die Haloidverbindungen der einwertigen Alkoholradicale einwirken läfst.

$2C^2H^5Cl$	+	K^2S	=	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}S$	+	$2KCl$
Chloräthyl		Schwefelkalium (Kaliumsulfid)		Sulfäthyl (Thioäthyläther)		Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Einfache Aether sind:

Methyläther	$CH^3 - O - CH^3$
Aethyläther	$C^2H^5 - O - C^2H^5$
Propyläther	$C^3H^7 - O - C^3H^7$
Butyläther	$C^4H^9 - O - C^4H^9$
Amyläther	$C^5H^{11} - O - C^5H^{11}$ etc.

Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O = C^2H^5.O.C^2H^5.$$

Darstellung. Man erhitzt ein Gemenge von 9 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 5 Teilen Alkohol auf 140° zum Sieden und läfst vorsichtig Alkohol nachfliefsen, so, dafs das Sieden nicht unterbrochen wird. Es bildet sich zuerst Aethylschwefelsäure (a) und diese setzt sich mit noch vorhandenem Alkohol um in Aether und Schwefelsäure (b).

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Aethylalkohols Nr. 3 a Seite 750.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 b.*

Deutsche Pharmac. Prüfung von Aether.

1) Klare, farblose, leicht bewegliche, eigentümlich riechende und schmeckende, leicht flüchtige, bei 34 bis 36° siedende, in jedem Verhältnis mit Weingeist und fetten Oelen mischbare Flüssigkeit von dem spez. Gewicht 0,724 bis 0,728.

2) Fliefspapier, mit dem Aether getränkt, darf nach dem Verdunsten desselben nicht mehr riechen und befeuchtetes Lakmuspapier durch denselben nicht gerötet werden. Weinöl oder Fuselöl würde durch den Geruch, freie Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) durch Rötung des Lakmuspapieres erkannt.

3) Werden gleiche Volumen Aether und Wasser kräftig geschüttelt, so darf das Volumen des letzteren höchstens um den zehnten Teil zunehmen. Eine gröfsere Volumvermehrung würde einen Weingeistgehalt des Aethers anzeigen.

Oesterr. Pharmac. Aether crudus.

Spez. Gew. 0,73.

Aether depuratus.

(Aether sulfuricus. Aether Vitrioli. Naphta Vitrioli.)

Darstellung. Gemeiner Aether werde zur Neutralisation der Säure mit einer kleinen Menge Aetzkalilösung neutralisiert, die ätherische Flüssigkeit von

der wässerigen getrennt, 24 Stunden über geschmolzenes Chlorcalcium gebracht und aus dem Wasserbade in eine mit Eis gekühlte Vorlage abdestilliert.

Prüfung. Er sei klar, farblos, vom spezifischen Gewicht 0,725, verdunste rasch auf der flachen Hand, ohne den Geruch nach Weinöl oder Fuselöl zurückzulassen.

V. Aldehyde.

Bildung. Die Aldehyde entstehen bei Oxydation der primären einatomigen Alkohole durch Austritt von 2 Atomen Wasserstoff in Form von Wasser. Es verwandelt sich dabei die Gruppe $CH^2.OH$ der primären Alkohole in die Gruppe COH. Es lassen sich daher die Aldehyde betrachten als Kohlenwasserstoffe, in denen 1 Atom Wasserstoff durch die Gruppe COH ersetzt ist.

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Die Aldehyde gehen durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff in einbasische organische Säuren über.

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Essigsäure}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

2) Beim Erwärmen mit einer schwach ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber wird Silber metallisch abgeschieden, meist in Form eines Silberspiegels, unter Bildung eines Ammoniumsalzes der dem Aldehyd entsprechenden Säure.

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix}} + \underset{\substack{\text{Salpetersaures Silber} \\ \text{(Silbernitrat)}}}{2AgNO^3} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} =$$

$$\underset{\text{Silber}}{Ag^2} + \underset{\substack{\text{Essigsaures} \\ \text{Ammonium} \\ \text{(Ammoniumacetat)}}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.ONH^4 \end{matrix}} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3}$$

3) Die meisten Aldehyde verbinden sich mit 1 Molekül Ammoniak zu krystallisierbaren Verbindungen, den Aldehydammoniaken.

Chloralhydrat (Trichloracetaldehydhydrat).

$$\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CH \end{matrix}\!\!\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Darstellung. Man bringt 100 Teile Chloral mit 12 Teilen destillierten Wassers zusammen und erwärmt auf etwa 50°. Beim Erkalten scheidet sich das Chloralhydrat krystallinisch ab.

Formel siehe oben bei Darstellung von Chloral c.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Chloralum hydratum.

1) Trockene, farblose, luftbeständige, durchsichtige, bei 58° schmelzende Krystalle von stechendem Geruche, schwach bitterem, ätzendem Geschmacke, leicht in Wasser, Weingeist und Aether, weniger in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff löslich, unlöslich in kaltem Chloroform.

2) Beim Erwärmen mit Natronlauge geben sie eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung von ameisensaurem Natrium.

$$\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CH \end{matrix}\!\!\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + NaOH = CHCl^3 + \begin{matrix} H \\ | \\ CO.ONa \end{matrix} + H^2O$$

Chloralhydrat — Natriumhydroxyd — Chloroform (Trichlormethan) — Ameisensaures Natrium (Natriumformiat) — Wasser

3) Die Lösung in 10 Teilen Weingeist darf blaues Lakmuspapier kaum röten und nach dem Ansäuren mit Salpetersäure durch salpetersaures Silber nicht mehr als schwach opalisierend getrübt werden. Ist freie Salzsäure zugegen, so reagiert die Lösung sauer und salpetersaures Silber erzeugt einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chlorwasserstoffs Nr. 4 a Seite 112.

4) Erhitzt sei es flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln. Verbrennt es mit gelber, russender Flamme, so ist Chloralkoholat

$$\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CH \end{matrix}\!\!\left\langle\begin{matrix} OH \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.$$

zugegen.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von Chloralum hydratum.

1) Die rhomboidalprismatischen oder nadelförmigen Krystalle sind farblos, von neutraler oder schwach saurer Reaktion, von eigentümlich aromatischem Geruch und unangenehm bitterem Geschmack; lösen sich rasch in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, auch in Alkohol und Aether; die wässerige Lösung trübt sich bei Zusatz von Kalihydrat und scheidet Chloroform aus.

Formel ganz analog wie bei Prüfung von Chloralum hydratum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2.

2) Es soll bei ungefähr 50° schmelzen und bei 96 bis 98° destillieren.

3) Es darf mit konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt sich nicht braun färben. Es würde dieses Chloralkoholat anzeigen.

4) Es darf nicht nach Chlorwasserstoff riechen und bei Annäherung von Ammoniakflüssigkeit keinen Nebel von Chlorammonium bilden.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Ammoniaks Nr. 6 Seite 70.

Bromal (Tribromacetaldehyd).

$$C^2HBr^3O = \begin{matrix} CBr^3 \\ | \\ COH \end{matrix}$$

Darstellung. Man leitet so lange Bromdampf in Aethylalkohol ein, als sich Bromwasserstoff entwickelt, und unterwirft die Flüssigkeit hierauf der fraktionierten Destillation. Neben Bromal bilden sich wechselnde Mengen von Bromäthyl C^2H^5Br, Bromoform $CHBr^3$, Bromkohlenstoff CBr^4.

Der chemische Vorgang ist ganz analog wie bei der Darstellung von Chloral a und b.

Eigenschaften. 1) Das Bromal ist eine farblose Flüssigkeit, die mit Aetzalkalien behandelt in Bromoform und ameisensaures Salz zerfällt.

$$\begin{matrix} CBr^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + KOH = CHBr^3 + \begin{matrix} H \\ | \\ CO.OK \end{matrix}$$

Bromal (Tribromacetaldehyd) — Kaliumhydroxyd — Bromoform — Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat)

2) Mit Wasser stellt es ein krystallisierbares Hydrat, das Bromalhydrat, mit absolutem Alkohol krystallisierbares Bromalalkoholat dar. Die Zusammensetzung beider Verbindungen ist ganz analog dem Chloralhydrat und Chloralkoholat.

Butylchloral (Trichlorbutylaldehyd; Crotonchloral).

$$C^4H^5Cl^3O = \begin{matrix} C^3H^4Cl^3 \\ | \\ COH. \end{matrix}$$

Darstellung. Man leitet Chlorgas in Acetaldehyd bis zur Sättigung ein und unterwirft die Flüssigkeit der fraktionierten Destillation. Es bildet sich zuerst aus Acetaldehyd Crotonaldehyd (a); dieses geht durch Chlor in Monochlorcrotonaldehyd über (b) und aus diesem wird durch weitere Einwirkung von Chlor Trichlorbutylaldehyd (c).

$$a. \quad 2\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix} = C^4H^6O + H^2O$$

Acetaldehyd — Crotonaldehyd — Wasser

b. $C^4H^6O + Cl^2 = C^4H^5ClO + HCl$

Crotonaldehyd — Chlor — Monochlorcrotonaldehyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

c. $C^4H^5ClO + Cl^2 = \begin{matrix} C^3H^4Cl^3 \\ | \\ COH \end{matrix}$

Monochlorcrotonaldehyd — Chlor — Trichlorbutylaldehyd (Butylchloral)

Eigenschaften. Das Butylchloral stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die mit Wasser zusammengebracht eine weifse, krystallinische Masse bildet, das Butylchloralhydrat, auch Crotonchloralhydrat genannt.

$$\begin{matrix} C^3H^4Cl^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} C^3H^4Cl^3 \\ | \\ CH\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$$

Trichlorbutylaldehyd (Butylchloral) — Wasser — Butylchloralhydrat (Crotonchloralhydrat)

VI. Ketone.

(Acetone.)

Die Ketone bilden sich bei der Oxydation der sekundären Alkohole (a) und bei der trockenen Destillation der Calciumsalze der Fettsäuren, z. B. des essigsauren Calciums, neben kohlensaurem Calcium (b). Sie bestehen aus 2 einwertigen Alkoholradicalen, welche durch die zweiwertige Gruppe CO, Carbonylgruppe, zusammengehalten werden.

a. *Formel siehe bei den sekundären Alkoholen a Seite 744.*

b. $$\left.\begin{matrix} CH^3-CO.O \\ CH^3-CO.O \end{matrix}\right\} Ca = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + CaCO^3$$

Essigsaures Calcium (Calciumacetat) — Dimethylketon (Aceton) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)

Durch Oxydation zerfallen die Ketone in 2 Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt. So zerfällt das Aceton in Essigsäure und Ameisensäure.

Formel siehe bei den sekundären Alkoholen b Seite 745.

VII. Organische Säuren.

Die organischen Säuren können abgeleitet werden von Kohlenwasserstoffen, von denen 1 oder mehrere Atome Wasserstoff durch die einwertige Gruppe CO.OH, Carboxylgruppe genannt, ersetzt sind. Je nachdem 1, 2, 3 oder mehrere Atome Wasserstoff durch Carboxylgruppen ersetzt sind, unterscheidet man 1-, 2-, 3- oder mehrbasische Säuren.

1. Einbasische Säuren.

Die einbasischen Säuren bilden eine homologe Reihe, welche auch Fettsäure-, Ameisensäure- oder Essigsäure-Reihe genannt wird. Ihre aufeinander folgenden Glieder unterscheiden sich von einander durch einen Mehrgehalt von CH^2. Die Anfangsglieder dieser Reihe sind flüssig und lassen sich ohne Zersetzung verflüchtigen, die mit gröſserem Kohlenstoffgehalt sind fest und zersetzen sich beim stärkeren Erhitzen.

Die bekannten Glieder dieser Reihe sind:

a. Flüssige, flüchtige Fettsäuren:

Ameisensäure	$H-CO.OH$
Essigsäure	$CH^3-CO.OH$
Propionsäure	$C^2H^5-CO.OH$
Buttersäure	$C^3H^7-CO.OH$
Valeriansäure	$C^4H^9-CO.OH$
Capronsäure	$C^5H^{11}-CO.OH$
Oenanthylsäure	$C^6H^{13}-CO.OH$
Caprylsäure	$C^7H^{15}-CO.OH$
Pelargonsäure	$C^8H^{17}-CO.OH$
Caprinsäure	$C^9H^{19}-CO.OH$

b. Feste, nicht flüchtige Fettsäuren:

Undecylsäure	$C^{10}H^{21}-CO.OH$
Laurinsäure	$C^{11}H^{23}-CO.OH$
Tridecylsäure	$C^{12}H^{25}-CO.OH$
Myristinsäure	$C^{13}H^{27}-CO.OH$
Pentadecylsäure	$C^{14}H^{29}-CO.OH$
Palmitinsäure	$C^{15}H^{31}-CO.OH$
Margarinsäure	$C^{16}H^{33}-CO.OH$
Stearinsäure	$C^{17}H^{35}-CO.OH$
Arachinsäure	$C^{19}H^{39}-CO.OH$

Behensäure	$C^{21}H^{43}-CO.OH$
Hyänasäure	$C^{24}H^{49}-CO.OH$
Cerotinsäure	$C^{26}H^{53}-CO.OH$
Melissinsäure	$C^{29}H^{59}-CO.OH$

Ameisensäure (Formylsäure).

$$CH^2O^2 = \begin{array}{l} H \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Molekulargewicht = 46.

Vorkommen. Die Ameisensäure findet sich in den Ameisen, den Brennesseln, im Terpentinöl, in den Brennstacheln von Insekten etc.

Bildung und Darstellung. 1) Werden kohlenstoffreiche Stoffe, wie Zucker, Stärke, Citronensäure, Weinsäure etc. oxydiert, so bildet sich Ameisensäure. Wird z. B. Stärkemehl mit Braunstein (Mangansuperoxyd) und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so destilliert Ameisensäure über, indem der aus dem Mangansuperoxyd frei werdende Sauerstoff die Stärke oxydiert.

Formel siehe bei Darstellung von schwefelsaurem Manganoxyd Nr. 2 Seite 652.

2) Wird Methylalkohol oxydiert, so bildet sich Ameisensäure.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Methylalkohols Nr. 2 a und b Seite 747.

3) Man erhitzt ein Gemenge von gleichen Teilen krystallisierter Oxalsäure und Glycerin, wobei sich oxalsaurer Glycerinäther und Kohlensäureanhydrid bildet (a). Verdünnt man hierauf mit Wasser, so wird der Oxalsäureäther zerlegt und beim Erhitzen destilliert verdünnte Ameisensäure über, während Glycerin zurückbleibt (b).

a. $$\left(\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2H^2O\right) + C^3H^5(OH)^3 =$$

Oxalsäure — Glycerin

$$C^3H^5\left\{\begin{array}{l}(OH)^2 \\ O.CHO\end{array}\right. + CO^2 + 3H^2O$$

Ameisensäure-Glycerinäther — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. $$C^3H^5\left\{\begin{array}{l}(OH)^2 \\ O.CHO\end{array}\right. + H^2O = \begin{array}{l} H \\ | \\ CO.OH \end{array} + C^3H^5(OH)^3$$

Ameisensäure-Glycerinäther — Wasser — Ameisensäure — Glycerin

4) Wasserfrei erhält man die Ameisensäure durch Zersetzung von ameisensaurem Blei mit Schwefelwasserstoff bei 100°, wobei die Ameisensäure überdestilliert.

$$(H-CO.O)^2Pb + H^2S = PbS + 2H-CO.OH$$

Ameisensaures Blei (Bleiformiat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Ameisensäure

Eigenschaften. 1) Die wasserfreie Ameisensäure stellt eine farblose, schwach rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruche dar, die bei 0° krystallinisch erstarrt. Sie ist in Wasser und Weingeist löslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt.

$$H-CO.OH = CO + H^2O$$

Ameisensäure — Kohlenoxyd — Wasser

2) Mit ätzenden Alkalien erhitzt entsteht ein oxalsaures Salz unter Freiwerden von Wasserstoffgas.

$$2H-CO.OH + 2KOH = \begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + 2H^2O + H^2$$

Ameisensäure — Kaliumhydroxyd — Oxalsaures Kalium (Kaliumoxalat) — Wasser — Wasserstoff

3) Beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd oder salpetersaurem Silber werden diese reduziert, indem sich im ersteren Falle metallisches Quecksilber ausscheidet und Kohlensäureanhydrid frei wird (a) im letzteren Silber ausgeschieden wird unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid und Salpetersäure (b).

a. $$H-CO.OH + HgO = Hg + CO^2 + H^2O$$

Ameisensäure (46) — Quecksilberoxyd (216) — Quecksilber — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. $$H-CO.OH + 2AgNO^3 = Ag^2 + 2HNO^3 + CO^2$$

Ameisensäure — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Silber — Salpetersäure — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

4) Die ameisensauren Salze, welche die allgemeine Formel H—CO.OM besitzen, sind in Wasser löslich und verhalten sich gegen konzentrierte Schwefelsäure, Aetzalkalien, Silber- und Quecksilbersalze wie die freie Ameisensäure.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum formicicum.**

1) Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche einen stechenden, keineswegs brenzlichen Geruch und stark sauren Geschmack besitzt. Spez. Gew. 1,060 bis 1,063.

2) Mit Bleiessig vermischt gibt sie einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von ameisensaurem Blei.

$$(2[Pb(C^2H^3O^2)^2] + PbO) \quad + \quad 6(H-CO.OH) \quad =$$

Basisch essigsaures Blei (Bleiessig) — Ameisensäure

$$3(H-CO.O)^2Pb \quad + \quad 4C^2H^4O^2 \quad + \quad H^2O$$

Ameisensaures Blei (Bleiformiat) — Essigsäure — Wasser

3) Die durch Sättigung der mit dem 5fachen Gewichte Wasser verdünnten Säure mit gelbem Quecksilberoxyd sich bildende klare Flüssigkeit, welche ameisensaures Quecksilberoxyd gelöst enthält (a), läfst beim Erhitzen unter Kohlensäure- und Kohlenoxydentwicklung einen weifsen Niederschlag von ameisensaurem Quecksilberoxydul fallen (b), der schnell grau wird und unter weiterer Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd sich zu glänzenden Metallkügelchen vereinigt (c).

a. $$2H-CO.OH \quad + \quad HgO \quad = \quad (H-CO.O)^2Hg \quad + \quad H^2O$$

Ameisensäure — Quecksilberoxyd — Ameisensaures Quecksilberoxyd (Mercuriformiat) — Wasser

b. $$2(H-CO.O)^2Hg \quad = \quad (H-CO.O)^2Hg^2 \quad + \quad CO^2 \quad + \quad CO \quad + \quad H^2O$$

Ameisensaures Quecksilberoxyd (Mercuriformiat) — Ameisensaures Quecksilberoxydul (Mercuroformiat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Kohlenoxyd — Wasser

c. $$(H-CO.O)^2Hg^2 \quad = \quad 2Hg \quad + \quad CO^2 \quad + \quad CO \quad + \quad H^2O$$

Ameisensaures Quecksilberoxydul (Mercuroformiat) — Quecksilber — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Kohlenoxyd — Wasser

4) 10 gr der Säure sollen 54,35 ccm der Normalkalilösung sättigen, was 25 Teilen Ameisensäure in 100 Teilen entspricht. Bei der Sättigung bildet sich ameisensaures Kalium.

$$H-CO.OH \quad + \quad KOH \quad = \quad H-CO.OK \quad + \quad H^2O$$

Ameisensäure (46) — Kaliumhydroxyd (56) — Ameisensaures Kalium (Kaliumformiat) — Wasser

1 Molekül Ameisensäure (= 46) bedarf zur Sättigung 1 Molekül Kaliumhydroxyd (= 56). Jedes ccm der Normalkalilösung enthält 0,056 gr Kaliumhydroxyd und entspricht daher 0,046 gr Ameisensäure; 54,35 ccm Normalkalilösung entsprechen daher 54,35 × 0,046 = 2,5 gr Ameisensäure, welche in 10 gr des Präparats enthalten sein sollen. 100 Teile enthalten daher 25 Teile Ameisensäure. (Da sich das spezifische Gewicht von 1,060 bis 1,063 bewegen darf, so sollte auch eine Schwankung im Prozentgehalt erlaubt sein. 10 gr der Säure sollten daher 52,2 bis 54,35 ccm Normalkalilösung zur Sättigung gebrauchen. 52,2 ccm Normalkalilösung entsprechen 2,4 gr Ameisensäure in 10 Teilen oder 24 gr Ameisensäure in 100 Teilen.)

5) Die mit 5 Teilen Wasser verdünnte Säure werde durch salpetersaures Silber nicht verändert. Bei Gegenwart von Salzsäure würde sich Chlorsilber ausscheiden.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chlorwasserstoffs Nr. 4 a Seite 112.

6) Nach Neutralisation der verdünnten Säure mit Ammoniak, wobei sich ameisensaures Ammonium bildet (a), entstehe durch Chlorcalcium keine Trübung. Bei Gegenwart von Oxalsäure würde sich oxalsaures Calcium ausscheiden (b).

a. $$H-CO.OH \quad + \quad NH^3 \quad = \quad H-CO.O(NH^4)$$

Ameisensäure — Ammoniak — Ameisensaures Ammonium (Ammoniumformiat)

b. $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + CaCl^2 + H^2O =$

Oxalsäure — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Wasser

$\begin{matrix} CO.O \\ | \\ CO.O \end{matrix} Ca.H^2O + 2HCl$

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

7) Die verdünnte Säure werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert; eine dunkle Trübung würde Schwermetalle anzeigen.

$(H-CO.O)^2Cu + H^2S = CuS + 2H-CO.OH$

Ameisensaures Kupfer (Kupferformiat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelkupfer (Cuprisulfid) — Ameisensäure

8) 1 gr der Säure mit 5 gr Wasser verdünnt und mit 1 gr Quecksilberoxyd 10 Minuten erhitzt gebe ein neutrales Filtrat. Es scheidet sich metallisches Quecksilber ab und Kohlensäureanhydrid entweicht. Ist Essigsäure zugegen, so erleidet diese dabei keine Veränderung, und wird das Filtrat sauer reagieren.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften der Ameisensäure Nr. 3 a.

1 gr Acid. formicicum enthält 0,25 gr Ameisensäure. 46 Teile Ameisensäure brauchen zur Zersetzung 216 Teile Quecksilberoxyd, demnach brauchen 0,25 gr Ameisensäure:

46 : 216 = 0,25 : x
x = 1,17 gr Quecksilberoxyd.

Die vorgeschriebene Menge Quecksilberoxyd, 1 gr, ist demnach etwas zu gering. Die Prüfung ist besser auf folgende Weise vorzunehmen: 1 gr der Säure mit 5 gr Wasser verdünnt und mit 1,5 gr gelbem Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln so lange im Wasserbade erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, gebe ein neutrales Filtrat.

Prüfung von Spiritus Formicarum.

1) Farblose, klare Flüssigkeit von saurer Reaktion, welche auf Zusatz von Bleiessig weiſse, federartige Krystalle von ameisensaurem Blei abscheidet.

Formel siehe oben bei Prüfung von Acidum formicicum Nr. 2.

2) Beim Erwärmen mit salpetersaurem Silber scheidet sich metallisches Silber aus unter Kohlensäureentwicklung.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Ameisensäure Nr. 3 b.

3) Spez. Gew. 0,894 bis 0,898.

Essigsäure (Methylcarbonsäure).

$$C^2H^4O^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 60.

Darstellung. 1) Wasserfreie Essigsäure erhält man durch Destillation gleicher Moleküle wasserfreien essigsauren Natriums und konzentrierter Schwefelsäure; es destilliert Essigsäure und saures

schwefelsaures Natrium bleibt zurück (a). Das zuletzt übergehende Destillat enthält Schwefligsäureanhydrid; um letzteres zu entfernen, versetzt man mit dichromsaurem Kalium und destilliert; es bildet sich chromsaures Kalium und schwefelsaures Chromoxyd, die zurückbleiben (b). Enthält die Essigsäure Salzsäure, so setzt man etwas essigsaures Natrium zu und destilliert; es bildet sich Chlornatrium und Essigsäure destilliert über (c).

a. $$CH^3-CO.ONa + H^2SO^4 = CH^3-CO.OH + NaHSO^4$$

$CH^3-CO.ONa$	+	H^2SO^4	=
Essigsaures Natrium (Natriumacetat) (82)		Schwefelsäure (98	
$CH^3-CO.OH$	+	$NaHSO^4$	
Essigsäure (60)		Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat)	

b. $$2K^2Cr^2O^7 + 3SO^2 = 2K^2CrO^4 + Cr^2(SO^4)^3$$

$2K^2Cr^2O^7$	+	$3SO^2$	=	$2K^2CrO^4$	+	$Cr^2(SO^4)^3$
Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)		Schwefligsäure-anhydrid (Schwefeldioxyd)		Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)		Schwefelsaures Chromoxyd (Chromisulfat)

c. $$CH^3-CO.ONa + HCl = NaCl + CH^3-CO.OH$$

$CH^3-CO.ONa$	+	HCl	=	$NaCl$	+	$CH^3-CO.OH$
Essigsaures Natrium (Natriumacetat)		Chlor-wasserstoff (Wasserstoff-chlorid)		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Essigsäure

2) Verdünnte Essigsäure erhält man durch Destillation von krystallisiertem essigsaurem Natrium mit konzentrierter Schwefelsäure; es destilliert Essigsäure und Wasser über und saures schwefelsaures Natrium bleibt zurück (a). Die zuletzt übergehende Essigsäure wird zur Entfernung von Schwefligsäureanhydrid mit dichromsaurem Kalium nochmals destilliert (b).

a. $$(CH^3-CO.ONa + 3H^2O) + H^2SO^4 = CH^3-CO.OH + 3H^2O + NaHSO^4$$

$(CH^3-CO.ONa + 3H^2O)$	+	H^2SO^4	=
Essigsaures Natrium (136)		Schwefelsäure (98)	

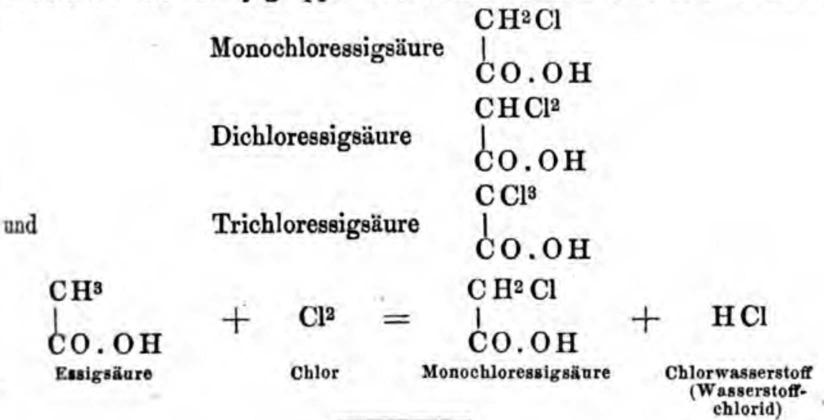
$CH^3-CO.OH$	+	$3H^2O$	+	$NaHSO^4$
Essigsäure (60)		Wasser		Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat)

b. *Formel siehe oben bei Nr. 1 b.*

Eigenschaften. 1) Die wasserfreie Essigsäure stellt weifse, eisartige Krystallmassen dar und heifst deshalb auch Eisessig. Bei $+16^0$ schmilzt dieselbe zu einer farblosen, stechend riechenden und sauer schmeckenden Flüssigkeit, die sich mit Wasser und Alkohol leicht mischen läfst. Auch mit Aether, Chloroform und Glycerin ist sie mischbar und löst viele Stoffe, wie ätherische und fette Oele, Harze, Kampher etc. auf. Wird die wasserfreie Essigsäure mit Wasser vermischt, so steigt ihr spezifisches Gewicht, bis sie 20 Prozent Wasser enthält, sodann fällt dasselbe bei weiterer Verdünnung. Man kann

deshalb die Konzentration der verdünnten Essigsäure nicht durch das spezifische Gewicht, sondern nur durch Sättigung mit einer Base bestimmen.

2) Leitet man in zum Sieden erhitzte Essigsäure im direkten Sonnenlichte trockenes Chlorgas ein, so werden der Reihe nach 3 Atome Wasserstoff der Methylgruppe durch Chlor ersetzt und es entstehen



Monochloressigsäure $CH^2Cl - CO.OH$

Dichloressigsäure $CHCl^2 - CO.OH$

und Trichloressigsäure $CCl^3 - CO.OH$

$$CH^3 - CO.OH + Cl^2 = CH^2Cl - CO.OH + HCl$$

Essigsäure + Chlor = Monochloressigsäure + Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum aceticum.**

1) Klare, farblose, ätzende, stechend sauer riechende und stark sauer schmeckende, mit Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbare, flüchtige Flüssigkeit, in der Kälte erstarrend. Sie siedet bei etwa 117°. Spez. Gew. 1,064.

2) 1 gr genüge, um 16 ccm Normalkalilösung zu sättigen, was 96 Teilen Essigsäure in 100 Teilen entspricht. Bei der Sättigung bildet sich essigsaures Kalium.

$$CH^3 - CO.OH + KOH = CH^3 - CO.OK + H^2O$$

Essigsäure (60) + Kaliumhydroxyd (56) = Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) + Wasser

1 Molekül Kaliumhydroxyd (= 56) braucht 1 Molekül Essigsäure (= 60) zur Sättigung. 1 ccm Normalkalilösung enthält 0,056 gr Kaliumhydroxyd und entspricht daher 0,06 gr Essigsäure. 16 ccm Normalkalilösung entsprechen $16 \times 0{,}06 = 0{,}96$ gr Essigsäure, welche in 1 gr des Präparats enthalten sein sollen. In 100 gr müssen daher 96 gr Essigsäure enthalten sein.

3) Werden 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und 1 ccm übermangansaurer Kaliumlösung gemischt, so darf die rote Färbung innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden. Enthält die Essigsäure empyreumatische Stoffe, so wird die Flüssigkeit allmählich entfärbt, enthält sie Schwefligsäureanhydrid, so tritt sofort Entfärbung ein, indem sich schwefelsaures Manganoxydul, saures schwefelsaures Kalium und Schwefelsäure bildet.

$$2KMnO^4 + 5SO^2 + 2H^2O =$$

Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) + Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) + Wasser =

$$2MnSO^4 + 2KHSO^4 + H^2SO^4$$

Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) + Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) + Schwefelsäure

4) Die mit 20 Teilen Wasser verdünnte Säure darf durch salpetersaures Baryum nicht verändert werden. Bei Gegenwart von Schwefelsäure würde sich schwefelsaures Baryum ausscheiden (a). Auch darf sie weder durch salpetersaures Silber, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden; im ersteren Falle wäre Salzsäure (b), im letzteren Schwermetalle (c) zugegen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum Nr. 2 Seite 93.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Chlorwasserstoffs Nr. 4 a Seite 112.*

c. $(CH^3-CO.O)^2Pb + H^2S = PbS + 2CH^3-CO.OH$

Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Essigsäure

Prüfung von Acidum aceticum dilutum.

1) Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit, von saurem Geruche und Geschmacke. Spez. Gew. 1,041. Sie besitze keinen brenzlichen Geruch.

2) 10 gr der verdünnten Essigsäure sollen 50 ccm Normalkalilösung sättigen, was 30 Teilen Essigsäure in 100 Teilen entspricht.

Formel siehe bei Prüfung von Acidum aceticum Nr. 2.

Da 1 ccm Normalkalilösung 0,06 gr Essigsäure entspricht, so entsprechen 50 ccm derselben $50 \times 0,06 = 3,0$ gr Essigsäure, welche in 10 gr des Präparats enthalten sein sollen; 100 gr des letzteren enthalten daher 30 gr Essigsäure.

3) Werden 20 ccm verdünnter Essigsäure mit 1 ccm übermangansaurer Kaliumlösung gemischt, so darf die rote Farbe innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden (siehe bei Prüfung von Acidum aceticum Nr. 3).

4) Die mit 5 Teilen Wasser verdünnte Säure darf auf Zusatz von salpetersaurem Baryum, salpetersaurem Silber und Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (siehe Prüfung von Acidum aceticum Nr. 4 a, b und c).

Oesterr. Pharmac. Acidum aceticum concentratum.

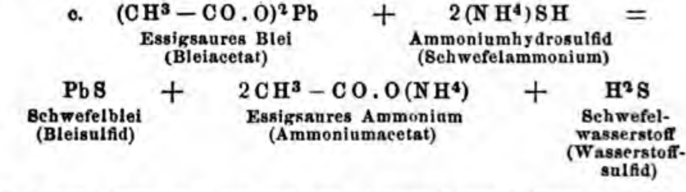
(Acetum radicale.)

Prüfung. 1) Klare, farblose, entzündbare Flüssigkeit von durchdringendem saurem Geruche. Sie sei in der Wärme vollständig flüchtig.

2) Mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt darf sie weder mit Chlorbaryum, noch mit salpetersaurem Silber, noch mit Schwefelammonium einen Niederschlag erzeugen. Chlorbaryum würde Schwefelsäure (a), salpetersaures Silber würde Salzsäure (b) und Schwefelammonium Metalle, wie Blei, Zinn, Eisen etc. (c) anzeigen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum nitricum concentratum purum Nr. 2 a Seite 62.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Chlorwasserstoffs Nr. 4 a Seite 112.*



c. $(CH^3-CO.O)^2Pb + 2(NH^4)SH = PbS + 2CH^3-CO.O(NH^4) + H^2S$

Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

3) Beim Vermischen der mit der 5fachen Menge Wasser verdünnten Säure mit einigen Tropfen einer Auflösung des sauren chromsauren Kaliums entstehe keine grüne Färbung. Ist Schwefligsäureanhydrid zugegen, so reduziert dieses die Dichromsäure zu Chromoxyd, das sich in der Essigsäure mit grüner Farbe löst. Auch empyreumatische Stoffe erzeugen diese Färbung.

$$K^2Cr^2O^7 + 3SO^2 + 2H^2O =$$

Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat) — Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd) — Wasser

$$Cr^2O^3 + 2KHSO^4 + H^2SO^4$$

Chromoxyd — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Schwefelsäure

4) 1 gr dieser Säure mufs mindestens 16 gr der acidimetrischen Flüssigkeit neutralisieren, daher in 100 Teilen wenigstens 96 Teile Essigsäurehydrat enthalten.

$$CH^3-CO.OH + NaOH = CH^3-CO.ONa + H^2O$$

Essigsäure (60) — Natriumhydroxyd (40) — Essigsaures Natrium (Natriumacetat) — Wasser

1 gr der acidimetrischen Flüssigkeit enthält 40 mgr Natriumhydroxyd und entspricht 60 mgr Essigsäurehydrat. 16 gr obiger Flüssigkeit entsprechen $16 \times 60 = 960$ mgr Essigsäurehydrat. In 100 gr des Präparats sind demnach 96 gr Essigsäurehydrat enthalten.

Acidum aceticum dilutum.

Prüfung. 1) Die klare Flüssigkeit besitze das spezifische Gewicht 1,028, sei farblos, frei von empyreumatischem Geruch, in der Hitze vollständig flüchtig.

2) Mit einer Lösung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Silber geprüft darf sie keinen Niederschlag erzeugen, mit Schwefelammonium darf sie weder die Farbe ändern, noch eine Fällung hervorrufen (siehe bei Prüfung von Acidum aceticum concentrat. der österr. Pharmacopoe Nr. 2).

3) Mit einigen Tropfen einer sauren chromsauren Kaliumlösung darf sie keine grüne Färbung annehmen (siehe bei Prüfung von Acid. aceticum concentr. der österr. Pharmacopoe Nr. 3).

4) In 100 Teilen soll sie 20,4 Teile Essigsäurehydrat enthalten; daher sollen 10 gr derselben mit 34 gr der acidimetrischen Lösung neutralisiert werden. Da 1 gr der letzteren Lösung 60 mgr Essigsäure entspricht, so entsprechen 34 gr: $34 \times 60 = 2,04$ gr Essigsäure. 100 Teile der Säure enthalten demnach 20,4 Teile Essigsäure.

Essig (Acetum).

Darstellung. 1) Man läfst schwach alkoholische Flüssigkeiten, wie Wein, Bier oder verdünnte Zuckerlösungen, wie Bierwürze, Fruchtsäfte bei 20 bis 35° an der Luft stehen. Der Zucker der letzteren zerfällt durch die Lebensthätigkeit niederer Organismen in Alkohol und Kohlensäureanhydrid (a), worauf die Umwandlung des Alkohols in Aldehyd (b) und hierauf in Essigsäure (c) erfolgt, welche von der Bildung von Essigpilzchen (Micoderma aceti) begleitet ist. Letztere nehmen bei ihrer Vegetation Sauerstoff aus der Luft auf und übertragen denselben auf den Alkohol.

a. $$C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^5.OH + 2CO^2$$

Traubenzucker — Aethylalkohol — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Aethylalkohols Nr. 2 a Seite 749.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 2 b.*

2) Mittels der Schnellessigfabrikation wird Essig dargestellt, indem man stark verdünnten Weingeist durch Fässer über Buchenholzspähne tropfen läfst, die zuvor mit Essig getränkt sind. Auf den Hobelspähnen lagert sich der Essigpilz, Micoderma aceti, ab, der den Sauerstoff auf den Alkohol überträgt und denselben in Aldehyd und hierauf in Essigsäure verwandelt.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Aethylalkohols Nr. 2 a u. b Seite 749.

3) Bei der trockenen Destillation des Holzes wird Holzessig gewonnen.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Acetum.

1) Klare, fast farblose oder gelbe Flüssigkeit von saurem Geschmacke und dem stechenden Geruche der Essigsäure.

2) Der Essig mufs klar sein und darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden. Ist Kupfer oder Blei zugegen, so entsteht ein schwarzer, ist Zink zugegen, ein weifser Niederschlag von Schwefelmetall.

Formel siehe bei Prüfung von Acidum acetic. (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 c.

3) 20 gr müssen nach Vermischung mit 5 ccm salpetersaurer Baryumlösung und 1 ccm Zehntel-Normalsilberlösung ein Filtrat geben, welches weder Chlor noch Schwefelsäure enthält.

Das salpetersaure Baryum fällt die Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum (a), das salpetersaure Silber die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum Nr. 2 Seite 93.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Chlorwasserstoffs Nr. 4 a Seite 112.*

0,5 gr salpetersaure Baryumlösung (1 = 20) enthält 0,025 gr des Salzes gelöst. Da 261 Teile salpetersaures Baryum 98 Teile Schwefelsäure fällen, so fällen 0,025 gr:

$$261 : 98 = 0{,}025 : x$$

$x = 0{,}00938$ gr Schwefelsäure, welche in 20 gr Essig enthalten sein dürfen. In 1 Liter Essig dürfen daher $50 \times 0{,}00938 = 0{,}466$ gr Schwefelsäure enthalten sein.

1 ccm der Zehntel-Normalsilberlösung entspricht 0,00365 gr Chlorwasserstoff. Diese Menge darf in 20 gr Essig enthalten sein, in 1 Liter Essig daher $50 \times 0{,}00365 = 0{,}1825$ gr Chlorwasserstoff.

Enthält der Essig in 1 Liter mehr als 0,466 gr Schwefelsäure, so wird salpetersaures Baryum im Filtrate eine weifse Trübung von schwefelsaurem Baryum erzeugen; enthält der Essig in 1 Liter mehr als 0,1825 gr Chlorwasserstoff, so erzeugt salpetersaures Silber im Filtrate eine weifse Trübung von Chlorsilber.

4) Werden 2 Volumen Essig vorsichtig mit 1 Volumen Schwefelsäure vermischt und mit 1 Volumen schwefelsaurer Eisenoxydullösung (1 = 3) überschichtet, so darf zwischen beiden Flüssigkeiten eine braune Zone sich nicht bilden. Ist Salpetersäure zugegen, so oxydiert diese einen Teil des schwefelsauren Eisenoxyduls zu schwefelsaurem Eisenoxyd und wird dadurch zu Stickoxyd, das von schwefelsaurer Eisenoxydullösung mit brauner Farbe absorbiert wird.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Salpetersäure Nr. 6 Seite 59.

5) Der Verdampfungsrückstand von 100 gr Essig soll nicht mehr als 1,5 gr betragen. Derselbe darf einen scharfen Geschmack nicht zeigen und mufs eine alkalisch reagierende Asche geben. Ein scharfer Geschmack würde scharfe Pflanzenstoffe, eine sauer reagierende Asche freie Mineralsäuren anzeigen.

6) 10 gr Essig müssen 10 ccm Normalkalilösung sättigen, indem sich essigsaures Kalium bildet.

Formel siehe bei Prüfung von Acidum aceticum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2.

1 ccm Normalkalilösung entspricht 0,06 gr Essigsäure, 10 ccm daher 0,6 gr Essigsäure, welche in 10 gr Essig enthalten sein sollen. 100 Teile Essig müssen demnach 6 Teile Essigsäure enthalten.

Prüfung von Acetum pyrolignosum crudum.

1) Braune, nach Theer und zugleich nach Essigsäure riechende, sauer und bitterlich schmeckende Flüssigkeit, aus welcher beim Aufbewahren theerartige Substanzen sich abscheiden.

2) Der mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Essig darf durch salpetersaures Baryum kaum eine Trübung erleiden, mufs also möglichst frei von Schwefelsäure sein (a); auch darf er durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, mufs also frei von Metallen sein (b).

a *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum Nr. 2 Seite 93.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum aceticum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 c.*

3) Der Gehalt an Essigsäure mufs mindestens 6 Teile in 100 Teilen betragen, 10 gr Holzessig dürfen daher nicht weniger als 10 ccm Normalkalilösung zur Sättigung erfordern, wobei sich essigsaures Kalium bildet. Nach Zusatz von 10 ccm Normalkalilösung darf die Flüssigkeit noch nicht alkalisch reagieren.

Formel siehe bei Prüfung von Acidum aceticum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2.

Prüfung von Acetum pyrolignosum rectificatum.

1) Farblose oder gelbliche, klare Flüssigkeit von brenzlichem und saurem Geruche und Geschmacke, welche weder durch salpetersaures Baryum, noch durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung erleide (siehe oben bei Acetum pyrolignosum crudum Nr. 2).

2) Sie darf nicht unter 10 Prozent Essigsäure enthalten; 10 gr Holzessig müssen daher mindestens 10 ccm Normalkalilösung zur Sättigung bedürfen (siehe bei Acetum pyrolignosum crudum Nr. 3).

Prüfung von Acetum Scillae.

Klare, gelbliche Flüssigkeit von saurem, hintennach bitterem Geschmacke und säuerlichem Geruche. 10 gr müssen zur Sättigung 8,5 ccm Normalkalilösung erfordern. 1 ccm der letzteren Lösung entspricht 0,06 gr Essigsäure, 8,5 ccm daher $8{,}5 \times 0{,}06 = 0{,}51$ gr Essigsäure in 10 gr des Präparats. 100 Teile enthalten 5,1 Teile Essigsäure.

Oesterr. Pharmac. Acetum.

(Acetum crudum. Acetum e spiritu vini.)

Prüfung. 1) Der Essig sei aus wässerigem Weingeist bereitet, klar, farblos und nur schwach gelblich gefärbt, von scharfen Substanzen, von Metallen, sowie von fremden Säuren frei (siehe Prüfung von Acetum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2, 3, 4 und 5).

2) Er sei von solcher Stärke, dafs 10 gr desselben eben ausreichen, um 10 gr der acidimetrischen Lösung zu neutralisieren. Jedes gr letzterer Lösung entspricht 60 mgr Essigsäure, 10 gr daher 0,6 gr Essigsäure. 100 Teile der Säure müssen 6 Teile Essigsäure enthalten.

Essigsaure Salze.

Erkennung. 1) Eisenchlorid erzeugt in neutralen Lösungen der essigsauren Salze eine dunkelrote Färbung, indem essigsaures

Eisenoxyd sich bildet (a). Diese Färbung verschwindet auf Zusatz von Salzsäure, indem Eisenchlorid entsteht und Essigsäure frei wird (b). Auch beim Kochen entfärbt sich die rote Flüssigkeit, indem sich basisch essigsaures Eisenoxyd ausscheidet (c).

a. $$6(CH^3-CO.OK) + Fe^2Cl^6 = (CH^3-CO.O)^6Fe^2 + 6KCl$$

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Essigsaures Eisenoxyd (Ferriacetat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

b. $$(CH^3-CO.O)^6Fe^2 + 6HCl = Fe^2Cl^6 + 6CH^3-CO.OH$$

Essigsaures Eisenoxyd (Ferriacetat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Essigsäure

c. $$(CH^3-CO.O)^6Fe^2 + 4H^2O =$$

Essigsaures Eisenoxyd (Ferriacetat) — Wasser

$$(CH^3-CO.O)^2(OH)^4Fe^2 + 4CH^3-CO.OH$$

Basisch essigsaures Eisenoxyd (Basisches Ferriacetat) — Essigsäure

2) Konzentrierte Schwefelsäure scheidet aus essigsauren Salzen Essigsäure ab, die beim gelinden Erwärmen am Geruche erkennbar ist (a); nach Zusatz von Alkohol entweicht Essigäther (b).

a. $$CH^3-CO.OK + H^2SO^4 = CH^3-CO.OH + KHSO^4$$

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) — Schwefelsäure — Essigsäure — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)

b. $$CH^3-CO.OK + H^2SO^4 + C^2H^5.OH =$$

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) — Schwefelsäure — Aethylalkohol

$$CH^3-CO.O(C^2H^5) + KHSO^4 + H^2O$$

Essigsäure-Aethyläther (Essigäther) — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Wasser

3) Salpetersaures Silber erzeugt in konzentrierten Lösungen von essigsauren Salzen einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von essigsaurem Silber.

$$CH^3-CO.OK + AgNO^3 = CH^3-CO.OAg + KNO^3$$

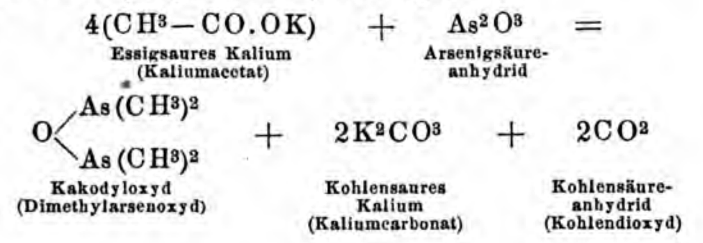
Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Essigsaures Silber (Silberacetat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

4) Die essigsauren Salze der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle entwickeln beim Glühen Aceton und kohlensaure Salze bleiben zurück.

$$2(CH^3-CO.OK) = CH^3-CO-CH^3 + K^2CO^3$$

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) — Aceton — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)

5) Werden essigsaure Salze der Alkalimetalle mit Arsenigsäureanhydrid stark erhitzt, so entwickelt sich ein sehr unangenehmer Geruch von Kakodyloxyd (Dimethylarsenoxyd).



Wichtigere essigsaure Salze:

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat).

$$C^2H^3KO^2 = CH^3-CO.OK$$

Molekulargewicht = 98.

Darstellung. Man neutralisiert Essigsäure mit saurem kohlensaurem Kalium und verdampft die Lösung zur Trockne.

$$CH^3-CO.OH + KHCO^3 =$$

Essigsäure (60) — Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat) (100)

$$CH^3-CO.OK + CO^2 + H^2O$$

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) (98) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Liquor Kalii acetici.

Darstellung. 100 Teile verdünnte Essigsäure versetze man allmählich mit 48 Teilen saurem kohlensaurem Kalium, erhitze zum Sieden, neutralisiere dann mit saurem kohlensaurem Kalium und verdünne die Flüssigkeit auf 147 Teile.

Formel siehe oben bei Darstellung von essigsaurem Kalium.

Prüfung. 1) Klare, farblose Flüssigkeit, frei von empyreumatischem Geruche, in 3 Teilen 1 Teil essigsaures Kalium enthaltend. Spez. Gew. 1,176 bis 1,180.

2) Mit gleichen Teilen Wasser verdünnt werde sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium verändert. Ersteres würde Metalle (Kupfer, Blei) (a), letzteres Eisen durch eine dunkle Fällung anzeigen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. acetic. (Deutsche Pharm.) Nr. 4 c.*

b. $$(CH^3-CO.O)^6Fe^2 + 6(NH^4)SH =$$

Essigsaures Eisenoxyd (Ferriacetat) — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)

$$2FeS + 6[CH^3-CO.O(NH^4)] + 3H^2S + S$$

Schwefeleisen (Eisensulfür) — Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefel

3) Der verdünnte Liquor werde durch salpetersaures Baryum nicht verändert, durch salpetersaures Silber aber, nach Zusatz von Salpetersäure, höchstens opalisierend getrübt. Schwefelsaures Kalium würde im ersteren Falle als schwefelsaures Baryum (a), Chlorkalium im letzteren als Chlorsilber (b) gefällt.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Kali caustic. fusum Nr. 5 b Seite 253.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 5 c.*

Prüfung von **Kalium aceticum.**

1) Weifses, etwas glänzendes, schwach alkalisches, an der Luft schnell zerfliefsendes, in 0,36 Teilen Wasser und in 1,4 Teilen Weingeist lösliches Salz.

2) Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelrot gefärbt, indem sich essigsaures Eisenoxyd bildet.

Formel siehe bei Erkennung der essigsauren Salze Nr. 1 a.

3) Mit überschüssiger Weinsäure entsteht in der wässerigen Lösung ein weifser, krystallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

$$CH^3-CO.OK + C^4H^6O^6 = C^4H^5KO^6 + CH^3-CO.OH$$

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)	Weinsäure	Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)	Essigsäure

4) Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium, noch nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure durch salpetersaures Baryum verändert, noch durch salpetersaures Silber mehr als opalisierend getrübt werden (siehe bei Prüfung von Liquor Kalii acetici Nr. 2 und 3).

Oesterr. Pharmac. **Kalium aceticum solutum.**

(Kali aceticum solutum. Liquor Kali acetici. Liquor terrae foliatae Tartari. Acetas Lixiviae. Acetas Potassae.)

Darstellung. 70 gr kohlensaures Kalium trage man allmählich in 300 gr verdünnte Essigsäure ein, erwärme die Flüssigkeit bis zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure und trage dann entweder kohlensaures Kalium oder Essigsäure bis zur vollständigen Neutralisation ein, worauf man die Lösung filtriert und im Wasserbade bis zum spez. Gew. von 1,20 verdunstet.

$$2CH^3-CO.OH + K^2CO^3 = 2CH^3-CO.OK + CO^2 + H^2O$$

Essigsäure (2 . 60)	Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138)	Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) (2 . 98)	Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	Wasser

Prüfung. Es sei eine klare, fast neutrale Flüssigkeit, die durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden darf, was Metalle, wie Kupfer, Blei anzeigen würde.

Formel siehe bei Prüfung von Acidum aceticum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 c.

Essigsaures Natrium (Natriumacetat).

$$C^2H^3NaO^2 + 3H^2O = CH^3-CO.ONa + 3H^2O.$$

Molekulargewicht = 136.

Darstellung. Im Grofsen stellt man das Salz dar durch Neutralisation des Holzessigs mit roher Soda, Abdampfen zur Trockne, Erhitzen zur Zerstörung theerartiger Produkte und Reinigung des Salzes durch Umkrystallisieren (Rotsalz).

Chemisch rein erhält man das Salz durch Neutralisation von Essigsäure mit reinem kohlensaurem Natrium in der Siedehitze und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation.

$2CH^3-CO.OH$	+	$(Na^2CO^3 + 10H^2O$	=
Essigsäure (2.60)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (286)	

$2(CH^3-CO.ONa + 3H^2O)$	+	CO^2	+	$5H^2O$
Essigsaures Natrium (Natriumacetat) (2.136)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Natrium aceticum.**

1) Farblose, durchsichtige, in warmer Luft verwitternde Krystalle, mit 1,4 Teilen Wasser eine alkalische Lösung gebend, auch in 23 Teilen kalten und 2 Teilen siedenden Weingeistes löslich.

2) Beim Erhitzen schmelzen sie unter Verlust des Krystallwassers, werden dann wieder fest, schmelzen bei verstärkter Hitze nochmals und werden beim Glühen unter Entwicklung von Acetongeruch mit Hinterlassung eines die Flamme gelb färbenden Rückstandes zersetzt.

$2(CH^3-CO.ONa + 3H^2O)$	=	$CH^3-CO-CH^3$	+	Na^2CO^3	+	$6H^2O$
Essigsaures Natrium (Natriumacetat)		Aceton (Dimethylketon)		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Wasser

3) Die wässerige Lösung (1 = 20) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium verändert. Ersteres würde Kupfer, Blei (a), letzteres Eisen anzeigen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. acetic. (Deutsche Pharm.) Nr. 4 c.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Kalii acetici Nr. 2 b.*

4) Obige wässerige Lösung werde weder durch salpetersaures Baryum, noch durch oxalsaures Ammonium, noch nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silber verändert. Salpetersaures Baryum würde schwefelsaures Natrium (a), oxalsaures Ammonium Calciumsalze (b), salpetersaures Silber Chlornatrium (c) durch weiſse Trübungen anzeigen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b Seite 307.*

b.

$(CH^3-CO.O)^2Ca$	+	$C^2O^4(NH^4)^2$	+	H^2O	=
Essigsaures Calcium (Calciumacetat)		Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat)		Wasser	

$CaC^2O^4.H^2O$	+	$2CH^3-CO.O(NH^4)$
Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)		Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

c. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.*

Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat).

$$C^2H^3(NH^4)O^2 = CH^3-CO.O(NH^4).$$

Darstellung. Man leitet Ammoniakgas in reine Essigsäure, wobei das Salz sich krystallinisch abscheidet.

$$CH^3-CO.OH + NH^3 = CH^3-CO.O(NH^4)$$

Essigsäure — Ammoniak — Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

Eigenschaften. Das essigsaure Ammonium bildet zerfliefsliche Krystalle, die beim Erhitzen Ammoniak abgeben und sich in saures essigsaures Ammonium verwandeln (a). Rasch auf 160° erhitzt verwandelt es sich, indem Wasser entweicht, in Acetamid (b).

$$a. \quad 2[CH^3-CO.O(NH^4)] =$$

Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

$$[CH^3-CO.O(NH^4) + CH^3-CO.OH] + NH^3$$

Saures essigsaures Ammonium — Ammoniak

$$b. \quad CH^3-CO.O(NH^4) = CH^3-CO.NH^2 + H^2O$$

Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat) — Acetamid — Wasser

Deutsche Pharmac. Liquor Ammonii acetici.

Darstellung. 10 Teile Ammoniak vermische man mit 12 Teilen verdünnter Essigsäure, erhitze in einer Porzellanschale und lasse einige Minuten sieden. Nach dem Erkalten neutralisiere man die Flüssigkeit mit Ammoniak, filtriere und bringe auf das spezifische Gewicht von 1,032 bis 1,034.

Formel siehe bei Darstellung von essigsaurem Ammonium.

Prüfung. 1) Klare, farblose, vollkommen flüchtige, neutrale oder kaum saure Flüssigkeit, in 100 Teilen 15 Teile essigsaures Ammonium enthaltend.

2) Sie werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch salpetersaures Baryum verändert, noch, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert worden, durch salpetersaures Silber getrübt. Schwefelwasserstoff würde Metalle (a), salpetersaures Baryum schwefelsaures Ammonium (b), salpetersaures Silber Chlorammonium (c) anzeigen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum aceticum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 c.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum Nr. 2 b Seite 352.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 1 a Seite 351.*

Oesterr. Pharmac. Ammonium aceticum solutum.

(Ammoniacum aceticum solutum. Liquor Ammonii acetici. Acetas Ammoniae solutus. Spiritus Mindereri concentratus.)

Darstellung. 100 gr verdünnte Essigsäure neutralisiere man allmählich mit grob zerstossenem kohlensaurem Ammonium (ungefähr 20,5 gr), filtriere und setze so viel destilliertes Wasser zu, dafs das spezifische Gewicht 1,03 beträgt.

$$3(CH^3-CO.OH) + \left[NH^4HCO^3 + CO\begin{cases}ONH^4\\NH^2\end{cases}\right] =$$

Essigsäure — Käufliches kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)

$$3[CH^3-CO.O(NH^4)] + 2CO^2 + H^2O$$

Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

Prüfung. Die Lösung sei klar, farblos, vollständig verflüchtigbar und, so weit es erreichbar ist, von neutraler Reaktion. Durch Schwefelwasserstoffwasser darf sie nicht gefällt werden, was Metalle (Kupfer, Blei, Eisen) anzeigen würde.

Formel siehe bei Prüfung von Acidum aceticum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 c.

Essigsaures Eisenoxyd (Ferriacetat).

$$(C^2H^3O^2)^6Fe^2 = (CH^3-CO.O)^6Fe^2.$$

Molekulargewicht = 466.

Darstellung. Im trocknen Zustande läfst sich das neutrale essigsaure Eisenoxyd nur sehr schwierig darstellen, da es sich beim Erhitzen unter Entweichen von Essigsäure in basisch essigsaures Eisenoxyd verwandelt. In Lösung erhält man das Salz beim Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in einer äquivalenten Menge Essigsäure (a). Läfst man die Lösung an der Luft stehen, oder kocht man die verdünnte Lösung, so scheidet sich basisch essigsaures Eisenoxyd von wechselnder Zusammensetzung aus. Man kann diese basischen Verbindungen ableiten von Eisenhydroxyd, in welchem die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppe nur teilweise durch die Atomgruppe CH^3-CO ersetzt sind, während beim neutralen Salz alle Wasserstoffatome dadurch vertreten sind (b).

a. $$\underset{\text{Eisenhydroxyd (214)}}{Fe^2(OH)^6} + \underset{\text{Essigsäure (6.60)}}{6(CH^3-CO.OH)} = \underset{\text{Essigsaures Eisenoxyd (Ferriacetat) (466)}}{(CH^3-CO.O)^6Fe^2} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Eisenhydroxyd}}{Fe^2(OH)^6} \qquad \underset{\text{Neutrales essigsaures Eisenoxyd}}{Fe^2(O.CH^3-CO)^6}$$

$$Fe^2(OH)^2(O.CH^3-CO)^4 \text{ und } Fe^2(OH)^4(O.CH^3-CO)^2$$

Basisch essigsaure Eisenoxyde

Deutsche Pharmac. Liquor Ferri acetici.

Darstellung. 10 Teile Eisenchloridlösung verdünne man mit 50 Teilen Wasser und füge unter Umrühren eine Mischung von 10 Teilen Ammoniak und 200 Teilen Wasser mit der Vorsicht hinzu, dafs die Flüssigkeit alkalisch bleibe. Es scheidet sich Eisenhydroxyd aus und Chlorammonium ist in Lösung. Den vollkommen ausgewaschenen und möglichst stark ausgeprefsten Niederschlag löse man in 8 Teilen verdünnter Essigsäure. Man verdünne hierauf so lange mit Wasser, bis das spezifische Gewicht 1,081 bis 1,083 beträgt. In Lösung befindet sich basisch-essigsaures Eisenoxyd (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Liquor Ferri oxychlorati a Seite 602.*

b. $$\underset{\text{Eisenhydroxyd (214)}}{Fe^2(OH)^6} + \underset{\text{Essigsäure (4.60)}}{4(CH^3-CO.OH)} = \underset{\text{Basisch essigsaures Eisenoxyd (Basisches Ferriacetat)}}{Fe^2(OH)^2(O.CH^3-CO)^4} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$$

Prüfung. 1) Rotbraune Flüssigkeit, schwach nach Essigsäure riechend, welche beim Erwärmen einen rotbraunen Niederschlag von basisch essigsaurem Eisenoxyd von wechselnder Zusammensetzung gibt, während neutrales essigsaures Eisenoxyd in Lösung geht.

$$\underset{\text{Gelöstes basisch essigsaures Eisenoxyd}}{2[Fe^2(OH)^2(O.CH^3-CO)^4]} =$$

$$Fe^2(OH)^4(O.CH^3-CO)^2 \quad + \quad Fe^2(O.CH^3-CO)^6$$

Unlösliches basisch essigsaures Eisenoxyd — Neutrales essigsaures Eisenoxyd

2) Mit Wasser bis zur gelblichen Farbe verdünnt und mit einer kleinen Menge Salzsäure vermischt entstehe auf Zusatz von Schwefelcyankalium eine blutrote Färbung. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht Eisenchlorid und Essigsäure wird frei (a). Schwefelcyankalium erzeugt sodann eine blutrote Färbung von Schwefelcyaneisen (b).

a. $$Fe^2(OH)^2(O.CH^3-CO)^4 \quad + \quad 6HCl \quad =$$

Basisch essigsaures Eisenoxyd (Basisches Ferriacetat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$$Fe^2Cl^6 \quad + \quad 4(CH^3-CO.OH) \quad + \quad 2H^2O$$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Essigsäure — Wasser

b. $$Fe^2Cl^6 \quad + \quad 6K(CNS) \quad = \quad Fe^2(CNS)^6 \quad + \quad 6KCl$$

Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat) — Schwefelcyaneisen (Ferrisulfocyanat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

3) Mit 5 Teilen Wasser verdünnt werde sie nach Zusatz von etwas Salzsäure durch Ferridcyankalium nicht gebläut. Wurde durch Einwirkung des Lichtes essigsaures Eisenoxydul gebildet (a), so entsteht auf Zusatz von Salzsäure Eisenchlorür unter Freiwerden von Essigsäure (b), und Ferridcyankalium erzeugt mit Eisenchlorür einen blauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbullsblau) (c).

a. $$Fe^2(OH)^2(O.CH^3-CO)^4 \quad = \quad 2[Fe(CH^3-CO.O)^2] \quad + \quad H^2O \quad + \quad O$$

Basisch essigsaures Eisenoxyd (Basisches Ferriacetat) — Essigsaures Eisenoxydul (Ferroacetat) — Wasser — Sauerstoff

b. $$2[Fe(CH^3-CO.O)^2] \quad + \quad 4HCl \quad = \quad 2FeCl^2 \quad + \quad 4(CH^3-CO.OH)$$

Essigsaures Eisenoxydul (Ferroacetat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Essigsäure

c. $$3FeCl^2 \quad + \quad K^6[Fe^2(CN)^{12}] \quad = \quad Fe^3[Fe^2(CN)^{12}] \quad + \quad 6KCl$$

Eisenchlorür (Ferrochlorid) — Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid) — Ferroferricyanid (Turnbullsblau) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

4) Das durch Ammoniak erhaltene farblose, alkalische Filtrat werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch nach dem Ansäuren mit Salpetersäure durch salpetersaures Baryum oder salpetersaures Silber getrübt und hinterlasse nach dem Verdampfen und Glühen keinen Rückstand.

Beim Fällen mit Ammoniak scheidet sich Eisenhydroxyd aus und essigsaures Ammonium ist in Lösung (a). Ist Kupfer zugegen, so löst sich dieses mit blauer Farbe als Kupferoxyd-Ammoniak (b), und Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer (c). Ist Zink zugegen, so löst sich dieses als Zinkoxydammonium (d), und Schwefelwasserstoff erzeugt einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink (e). Schwefelsaure Salze werden durch salpetersaures Baryum (f), Chlorverbindungen durch salpetersaures Silber (g) angezeigt. Bleibt beim Verdampfen und Glühen des Filtrats ein Rückstand, so sind Salze der Alkalimetalle oder Kalksalze zugegen.

a. $$Fe^2(OH)^2(O.CH^3-CO)^4 \quad + \quad 4NH^3 \quad + \quad 4H^2O \quad =$$

Basisch essigsaures Eisenoxyd (Basisches Ferriacetat) — Ammoniak — Wasser

$$Fe^2(OH)^6 \quad + \quad 4[CH^3-CO.O(NH^4)]$$

Eisenhydroxyd — Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

b. $$(CH^3-CO.O)^2Cu \quad + \quad 6NH^3 \quad + \quad H^2O \quad =$$

Essigsaures Kupfer (Kupferacetat) — Ammoniak — Wasser

$CuO.4NH^3$ Kupferoxyd-Ammoniak + $2[CH^3-CO.O(NH^4)]$ Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

c. $CuO.4NH^3$ Kupferoxyd-Ammoniak + H^2S Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) = CuS Schwefelkupfer (Kupfersulfid) + $4NH^3$ Ammoniak + H^2O Wasser

d. $(CH^3-CO.O)^2Zn$ Essigsaures Zink (Zinkacetat) + $4NH^3$ Ammoniak + $2H^2O$ Wasser =

$Zn(ONH^4)^2$ Zinkoxydammonium + $2[CH^3-CO.O(NH^4)]$ Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

e. $Zn(ONH^4)^2$ Zinkoxydammonium + H^2S Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) = ZnS Schwefelzink (Zinksulfid) + $2NH^3$ Ammoniak + $2H^2O$ Wasser

f. *Formel siehe bei Prüfung von Ammonium chloratum Nr. 2 b Seite 352.*
g. *Formel siehe ebenda Nr. 1 a Seite 351.*

5) 5 gr geben nach dem Vermischen mit 10 ccm Normalkalilösung ein Filtrat, welches durch Schwefelammonium nicht verändert wird. Auf Zusatz von Kalilösung wird Eisenhydroxyd gefällt und essigsaures Kalium geht in Lösung (a). Ist zu viel Essigsäure beim Präparate, so wird das Filtrat noch essigsaures Eisenoxyd gelöst enthalten, und Schwefelammonium wird eine schwarze Fällung von Schwefeleisen hervorbringen (b).

a. $Fe^2(OH)^2(O.CH^3-CO)^4$ Basisch essigsaures Eisenoxyd (Basisches Ferriacetat) + $4KOH$ Kaliumhydroxyd = $Fe^2(OH)^6$ Eisenhydroxyd + $4(CH^3-CO.OK)$ Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

b. $Fe^2(OH)^2(O.CH^3-CO)^4$ Basisch essigsaures Eisenoxyd (Basisches Ferriacetat) + $6(NH^4)SH$ Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium) = $2FeS$ Schwefeleisen (Eisensulfür) +

$4[CH^3-CO.O(NH^4)]$ Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat) + $2NH^3$ Ammoniak + $3H^2S$ Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) + $2H^2O$ Wasser + S Schwefel

1 ccm Normalkalilösung sättigt 0,06 gr Essigsäure (siehe bei Prüfung von Acidum aceticum Nr. 2), 10 ccm sättigen 0,6 gr Essigsäure, welche in 5 gr des Liquors enthalten sein sollen. In 100 Teilen des Liquors müssen daher $20 \times 0,6 = 12$ Teile Essigsäure enthalten sein.

6) 2 gr des Präparats, 1 gr Salzsäure, 20 ccm Wasser sollen mit 1 gr Jodkalium in verschlossener Flasche erwärmt zur Bindung des ausgeschiedenen Jods nicht weniger als 17 bis 18 ccm $^1/_{10}$ Normal unterschwefligsaure Natriumlösung beanspruchen.

Die Salzsäure bildet mit dem basisch essigsauren Eisenoxyd Eisenchlorid und Essigsäure wird frei (a). Wird Eisenchlorid mit Jodkalium digeriert, so entsteht Eisenchlorür und Chlorkalium und Jod wird frei (b). Wird unterschwefligsaures Natrium zugesetzt, so bindet dieses das Jod unter Bildung von Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium (c).

a. *Formel siehe oben Nr. 2 a.*
b. *Formel siehe bei Prüfung vonFerrum oxydat. saccharat. solubile Nr. 3 c Seite 603.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Jodum Nr. 4 Seite 131.*

1 Atom Jod (= 127) entspricht 1 Atom Eisen (= 56), 1 Atom Jod aber auch 1 Molekül unterschwefligsaurem Natrium (= 248) (siehe bei Prüfung von Ferrum

oxydat. saccharat. solubile Nr. 3 Seite 604). Da die 1/10 Normal unterschwefligsaure Natriumlösung im Liter 24,8 gr des Salzes enthält, so enthält 1 ccm derselben 0,0248 gr des Salzes und entspricht 0,0056 gr Eisen. 17 bis 18 ccm der unterschwefligsauren Natriumlösung entsprechen:

$$17 \times 0{,}0056 = 0{,}0952 \text{ gr bis}$$
$$18 \times 0{,}0056 = 0{,}1008 \text{ gr Eisen,}$$

welche in 2 gr des Liquors enthalten sein sollen. In 100 Teilen des Liquors müssen daher 4,76 bis 5,04 Teile Eisen enthalten sein. (Diesem Eisengehalt nach soll das spezifische Gewicht des Liquors 1,086 bis 1,089 betragen).

Essigsaures Kupfer (Kupferacetat).

$$(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O = (CH^3-CO.O)^2Cu + 3H^2O.$$

Darstellung. Man löst Kupferoxyd, Kupferhydroxyd oder kohlensaures Kupfer in Essigsäure (a) oder basisch essigsaures Kupfer in Essigsäure (b) und verdampft die Lösung zur Krystallisation.

a. $\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Essigsäure}}{2CH^3-CO.OH} = \underset{\text{Essigsaures Kupfer (Kupferacetat)}}{[(CH^3-CO.O)^2Cu + H^2O]}$

b. $\underset{\text{Basisch essigsaures Kupfer (Basisches Kupferacetat)}}{[(CH^3-CO.O)^2Cu + CuO + 6H^2O]} +$

$\underset{\text{Essigsäure}}{2(CH^3-CO.OH)} = \underset{\text{Essigsaures Kupfer (Kupferacetat)}}{2[(CH^3-CO.O)^2Cu + H^2O]} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O}$

Eigenschaften. 1) Das essigsaure Kupfer bildet dunkelblaugrüne Krystalle, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Kocht man die verdünnte Lösung, so entweicht Essigsäure und zweibasisch essigsaures Kupfer scheidet sich aus (a). Bei längerem Kochen zerfällt dieses in Essigsäure und Kupferoxyd (b).

a. $\underset{\text{Essigsaures Kupfer (Kupferacetat)}}{3[(CH^3-CO.O)^2Cu + H^2O]} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} =$

$\underset{\text{Zweibasisch essigsaures Kupfer}}{[(CH^3-CO.O)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]} + \underset{\text{Essigsäure}}{4CH^3-CO.OH}$

b. $\underset{\text{Zweibasisch essigsaures Kupfer}}{[(CH^3-CO.O)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]} =$

$\underset{\text{Kupferoxyd}}{3CuO} + \underset{\text{Essigsäure}}{2(CH^3-CO.OH)} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$

2) Wird essigsaure Kupferlösung mit Arsenigsäureanhydrid gekocht, so scheidet sich eine grüne Doppelverbindung von essigsaurem und metarsenigsaurem Kupfer (Schweinfurter Grün) aus unter Freiwerden von Essigsäure.

$$4[(CH^3-CO.O)^2Cu] + 3As^2O^3 + 3H^2O =$$

Essigsaures Kupfer (Kupferacetat); Arsenigsäureanhydrid (Arsentrioxyd); Wasser

$$[(CH^3-CO.O)^2Cu + 3Cu(AsO^2)^2] + 6(CH^3-CO.OH)$$

Essigsaures Kupfer; Metarsenigsaures Kupfer; Essigsäure

Schweinfurter Grün

Basisch essigsaures Kupfer.

Es gibt mehrere basische Salze des essigsauren Kupfers. Sie sind Bestandteile des sogenannten Grünspans, von denen es zwei Sorten, einen blauen und grünen gibt. Der blaue Grünspan enthält vorzüglich einfach-basisch essigsaures Kupfer

$$[(CH^3-CO.O)^2Cu + CuO + 6H^2O]$$

der grüne Grünspan ist ein Gemenge von zweibasisch essigsaurem Kupfer $[(CH^3-CO.O)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]$ mit halb-basisch essigsaurem Kupfer $[2(CH^3-CO.O)^2Cu + CuO + 6H^2O]$. Der blaue Grünspan wird erhalten, indem man Weintrestern in Essiggährung versetzt und in diese Kupferbleche bringt, die sich mit einer Schichte von basisch essigsaurem Kupfer überziehen. Letzteres wird abgekratzt und die Kupferbleche werden wieder in die Weintrestern gebracht. Der grüne Grünspan wird erhalten, indem man Kupferplatten und Zeuglappen, die mit Essig getränkt sind, übereinander schichtet.

Essigsaures Blei (Bleiacetat).

$$(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O = (CH^3-CO.O)^2Pb + 3H^2O.$$

Molekulargewicht = 379.

Darstellung. Im Grofsen wird Bleioxyd in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung von essigsaurem Blei zur Krystallisation verdampft. Durch Umkrystallisieren wird aus dem rohen Salz das reine erhalten.

$$PbO + 2(CH^3-CO.OH) + 2H^2O =$$

Bleioxyd (223); Essigsäure (2.60); Wasser

$$[(CH^3-CO.O)^2Pb + 3H^2O]$$

Essigsaures Blei (Bleiacetat) (379)

Deutsche Pharmac. Püfung von **Plumbum aceticum.**

1) Farblose, durchscheinende, schwach verwitternde Krystalle oder weifse, krystallinische Massen, welche nach Essigsäure riechen, sich in 2,3 Teilen Wasser

und 28,6 Teilen Weingeist lösen. Die wässerige Lösung besitzt einen süfslich zusammenziehenden Geschmack; Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelblei (a), Schwefelsäure weifses schwefelsaures Blei (b), Jodkalium gelbes Jodblei (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. acetic. (Deutsche Pharm.) Nr. 4 c Seite 774.*

b. $(CH^3-CO.O)^2Pb + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2(CH^3-CO.OH)$

Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Blei (Bleisulfat) — Essigsäure

c. $(CH^3-CO.O)^2Pb + 2KJ = PbJ^2 + 2(CH^3-CO.OK)$

Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Jodkalium (Kaliumjodid) — Jodblei (Bleijodid) — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

2) Das Salz gebe mit 10 Teilen Wasser eine klare, oder nur schwach opalisierende Lösung. Ist die Lösung stark trübe, so hat das Salz Kohlensäureanhydrid aus der Luft aufgenommen und sich teilweise in basisch kohlensaures Blei verwandelt. Die dabei frei werdende Essigsäure verhindert die weitere Aufnahme von Kohlensäureanhydrid.

$$3(CH^3-CO.O)^2Pb + CO^2 + 5H^2O =$$

Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

$$PbCO^3.2Pb(OH)^2 + 6(CH^3-CO.OH)$$

Basisch kohlensaures Blei (Basisches Bleicarbonat) — Essigsäure

3) Die wässerige Lösung werde durch Ferrocyankalium rein weifs gefällt, indem sich Ferrocyanblei bildet (a). Ist der Niederschlag rötlich, so ist Kupfer zugegen, indem sich Ferrocyankupfer ausscheidet (b).

a. $2(CH^3-CO.O)^2Pb + K^4[Fe(CN)^6] =$

Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)

$$Pb^2[Fe(CN)^6] + 4(CH^3-CO.OK)$$

Ferrocyanblei (Bleiferrocyanür) — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

b. $2(CH^3-CO.O)^2Cu + K^4[Fe(CN)^6] =$

Essigsaures Kupfer (Kupferacetat) — Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)

$$Cu^2[Fe(CN)^6] + 4(CH^3-CO.OK)$$

Ferrocyankupfer (Kupferferrocyanür) — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

Prüfung von **Plumbum aceticum crudum.**

Die Lösung des Salzes in 3 Teilen Wasser darf opalisieren, aber mit Ferrocyankalium keinen gefärbten Niederschlag geben (siehe bei Prüfung von Plumbum aceticum Nr. 2 und 3).

Oesterr. Pharmac. **Plumbum aceticum.**

(Saccharum Saturni. Acetas Plumbi acidulus.)

Prüfung. Die Krystalle seien farblos, in kaltem Wasser leicht und ohne erheblichen Rückstand löslich. Der Rückstand ist basisch kohlensaures Blei.

Formel siehe bei Prüfung von Plumbum aceticum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2.

Basisch essigsaures Blei.

Wird eine Lösung von neutralem essigsauren Blei mit Bleioxyd digeriert, so löst sich basisch essigsaures Blei, das je nach den Mengenverhältnissen der auf einander einwirkenden Stoffe eine verschiedene Zusammensetzung besitzt, wie

$$2(CH^3-CO.O)^2Pb + Pb(OH)^2$$

Halb-basisch essigsaures Blei

$$(CH^3-CO.O)^2Pb + Pb(OH)^2$$

Einfach-basisch essigsaures Blei

$$(CH^3-CO.O)^2Pb + 2PbO \text{ etc.}$$

Zweifach-basisch essigsaures Blei

Deutsche Pharmac. Liquor Plumbi subacetici (Bleiessig).

Darstellung. 3 Teile essigsaures Blei vereibe man mit 1 Teil präparierter und von Kohlensäure befreiter Bleiglätte zusammen und schmelze nach Zusatz von 0,5 Teilen Wasser im Wasserbade, bis die anfänglich gelbliche Mischung weifs oder rötlichweifs geworden ist. Sodann füge man noch 9,5 Teile Wasser hinzu, lasse in einem verschlossenen Gefäfse absetzen und filtriere.

Der Bleiessig enthält vorzüglich halb-basisch essigsaures Blei mit wenig einfach-basischem Salz gelöst.

$$\underset{\text{Essigsaures Blei (Bleiacetat)}}{2(CH^3-CO.O)^2Pb} + \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} =$$

$$\underset{\text{Halb-basisch essigsaures Blei (Halb-basisches Bleiacetat)}}{[2(CH^3-CO.O)^2Pb + Pb(OH)^2]}$$

Prüfung. 1) Klare, farblose Flüssigkeit von süfsem, zusammenziehendem Geschmacke und alkalischer Reaktion, in welcher Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei erzeugt (a); Natronlauge fällt weifses Bleihydroxyd (b), das im Ueberschusse des Fällungsmittels als Bleioxyd-Natrium löslich ist (c).

a. $$\underset{\text{Halb-basisch essigsaures Blei (Halb-basisches Bleiacetat)}}{[2(CH^3-CO.O)^2Pb + Pb(OH)^2]} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)}}{3H^2S} =$$

$$\underset{\text{Schwefelblei (Bleisulfid)}}{3PbS} + \underset{\text{Essigsäure}}{4CH^3-CO.OH} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Halb-basisch essigsaures Blei (Halb-basisches Bleiacetat)}}{[2(CH^3-CO.O)^2Pb + Pb(OH)^2]} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{4NaOH} =$$

$$\underset{\text{Bleihydroxyd}}{3Pb(OH)^2} + \underset{\text{Essigsaures Natrium (Natriumacetat)}}{4CH^3-CO.ONa}$$

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Bleihydroxyds Nr. 1 Seite 474.*

2) Mit Eisenchlorid entsteht unter Abscheidung von Chlorblei eine rötliche Mischung, indem sich auch Eisenhydroxyd abscheidet und essigsaures Eisenoxyd in Lösung geht.

$$3[2(CH^3-CO.O)^2Pb + Pb(OH)^2] + 3Fe^2Cl^6 =$$

Halb-basisch essigsaures Blei (Halb-basisches Bleiacetat) — Eisenchlorid (Ferrichlorid)

$$2(CH^3-CO.O)^6Fe^2 + 9PbCl^2 + Fe^2(OH)^6$$

Essigsaures Eisenoxyd (Ferriacetat) — Chlorblei (Bleichlorid) — Eisenhydroxyd

3) Spez. Gew. 1,235 bis 1,240.

4) Nach Zusatz von Essigsäure werde der Bleiessig durch Ferrocyankalium rein weifs gefällt, indem Ferrocyanblei entsteht (a). Ist der Niederschlag braunrötlich, so enthält der Bleiessig essigsaures Kupfer (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von essigsaurem Blei Nr. 3 a.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 3 b.*

Oesterr. Pharmac. Plumbum aceticum basicum solutum. (Acetum Lithargyri. Subacetas plumbicus. Acetum Plumbi. Acetum Saturni. Extractum Saturni. Liquor Plumbi subacetici. Plumbum hydrico-aceticum solutum.)

Darstellung. 300 gr essigsaures Blei verreibe man mit 100 gr gepulvertem Bleioxyd. Die Mischung bringe man in eine Flasche, welche 3000 gr destilliertes Wasser enthält, und lasse unter öfterem Umschütteln so lange stehen, bis der Niederschlag eine weifse Farbe angenommen und nur wenig mehr ungelöst ist, worauf man filtriert (siehe bei Darstellung von Liquor Plumbi subacetici).

Prüfung. 1) Spez. Gew. 1,23 bis 1,24.

2) Die Flüssigkeit sei fast farblos, von alkalischer Reaktion; nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak soll die abfiltrierte Flüssigkeit farblos bleiben. Es scheidet sich Bleihydroxyd aus und essigsaures Ammoni um geht in Lösung (a). Ist essigsaures Kupfer zugegen, so löst sich Kupferoxyd-Ammoniak mit blauer Farbe auf (b).

a. $$[2(CH^3-CO.O)^2Pb + Pb(OH)^2] + 4NH^3 + 4H^2O =$$

Halb-basisch essigsaures Blei (Halb-basisches Bleiacetat) — Ammoniak — Wasser

$$3Pb(OH)^2 + 4CH^3-CO.O(NH^4)$$

Bleihydroxyd — Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri acetici Nr. 4 b Seite 784.*

Essigsaures Zink (Zinkacetat).

$$(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O = (CH^3-CO.O)^2Zn + 2H^2O.$$

Molekulargewicht = 219.

Darstellung. Man löst Zinkoxyd in verdünnter Essigsäure, wobei sich essigsaures Zink bildet (a). Um etwaige Spuren von Kupfer, Blei oder Cadmium auszufällen, digeriert man die Lösung mit Zinkmetall (b), und verdampft sie nach dem Filtrieren zur Krystallisation.

a. $$2CH^3-CO.OH + ZnO + H^2O =$$

Essigsäure (2 . 60) — Zinkoxyd (81) — Wasser

$$(CH^3-CO.O)^2Zn.2H^2O$$

Essigsaures Zink (Zinkacetat) (219)

b. $(CH^3-CO.O)^2Cu + Zn = (CH^3-CO.O)^2Zn + Cu$

Essigsaures Kupfer (Kupferacetat)	Zink	Essigsaures Zink (Zinkacetat)	Kupfer

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von Zincum aceticum.

1) Weiſse, glänzende Blättchen, löslich in 2,7 Teilen kalten, in 2 Teilen heiſsen Wassers, auch in 35,6 Teilen Weingeist. Die schwach saure, wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt, indem sich essigsaures Eisenoxyd bildet.

$$3(CH^3-CO.O)^2Zn + Fe^2Cl^6 = (CH^3-CO.O)^6Fe^2 + 3ZnCl^2$$

Essigsaures Zink (Zinkacetat)	Eisenchlorid (Ferrichlorid)	Essigsaures Eisenoxyd (Ferriacetat)	Zinkchlorid

2) Mit Kalilauge gibt die wässerige Lösung einen weiſsen Niederschlag von Zinkhydroxyd (a), der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels als Zinkoxydkalium löst (b). In dieser alkalischen Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser ein weiſser Niederschlag von Schwefelzink (c). Ist essigsaures Blei zugegen, so wird dieses durch die Kalilauge zu Bleioxydkalium gelöst (d), und Schwefelwasserstoff fällt daraus schwarzes Schwefelblei (e).

a. $(CH^3-CO.O)^2Zn + 2KOH = Zn(OH)^2 + 2CH^3-CO.OK$

Essigsaures Zink (Zinkacetat)	Kaliumhydroxyd	Zinkhydroxyd	Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

b. $Zn(OH)^2 + 2KOH = Zn(OK)^2 + 2H^2O$

Zinkhydroxyd	Kaliumhydroxyd	Zinkoxydkalium	Wasser

c. $Zn(OK)^2 + H^2S = ZnS + 2KOH$

Zinkoxydkalium	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Schwefelzink (Zinksulfid)	Kaliumhydroxyd

d. $(CH^3-CO.O)^2Pb + 4KOH = Pb(OK)^2 + 2CH^3-CO.OK + 2H^2O$

Essigsaures Blei (Bleiacetat)	Kaliumhydroxyd	Bleioxydkalium	Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)	Wasser

e. $Pb(OK)^2 + H^2S = PbS + 2KOH$

Bleioxydkalium	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Schwefelblei (Bleisulfid)	Kaliumhydroxyd

3) Die wässerige Lösung (1 = 10) werde durch überschüssigen Schwefelwasserstoff rein weiſs als Schwefelzink gefällt (a). Ist der Niederschlag dunkel, so ist essigsaures Blei oder Kupfer zugegen (b).

a. $(CH^3-CO.O)^2Zn + H^2S = ZnS + 2CH^3-CO.OH$

Essigsaures Zink (Zinkacetat)	Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)	Schwefelzink (Zinksulfid)	Essigsäure

b. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. acetic. (Deutsche Pharm.) Nr. 4 c Seite 774.*

4) Die von Schwefelzink abfiltrierte Flüssigkeit (Nr. 3) hinterlasse beim Verdampfen keinen feuerbeständigen Rückstand. Es würde dieses essigsaure Salze der Alkalimetalle oder des Magnesiums anzeigen.

5) Beim gelinden Erwärmen mit Schwefelsäure erleide es keine Schwärzung. Es bildet sich schwefelsaures Zink und Essigsäure entweicht. Sind fremde organische Stoffe vorhanden, so findet eine Schwärzung statt.

$$(CH^3-CO.O)^2Zn + H^2SO^4 = ZnSO^4 + 2CH^3-CO.OH$$

Essigsaures Zink (Zinkacetat)	Schwefelsäure	Schwefelsaures Zink (Zinkacetat)	Essigsäure

6) Die Lösung in 3 Teilen Wasser darf sich beim Verdünnen mit Wasser nicht oder doch nur wenig trüben. Eine Trübung würde schwer lösliches basisch essigsaures Zink anzeigen.

Oesterr. Pharmac. Zincum aceticum.

(Acetas Zinci seu zincicus.)

Darstellung. 50 gr kohlensaures Zinkoxyd, wie es bei der Bereitung des Zinkoxyds gewonnen wird, löse man bei gelinder Wärme in der nötigen Menge verdünnter Essigsäure, filtriere die noch heifse Lösung und verdampfe zur Krystallisation.

$$[2ZnCO^3 + 3Zn(OH)^2] + 10CH^3-CO.OH + 2H^2O =$$

Basisch kohlensaures Zink (Basisches Zinkcarbonat) — Essigsäure — Wasser

$$5[(CH^3-CO.O)^2Zn.2H^2O] + 2CO^2$$

Essigsaures Zink (Zinkacetat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Prüfung. 1) Die zarten, prismatischen oder tafelförmigen Krystalle sind farblos, lösen sich in 3 Teilen kalten und in einem halben Teil kochenden Wassers und schmelzen beim Erhitzen.

2) Die wässerige Lösung soll mit Schwefelammonium versetzt einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink abscheiden (a). Ist der Niederschlag nicht rein weifs, so sind fremde Metalle (Kupfer, Blei, Eisen) zugegen (b).

a. $$(CH^3-CO.O)^2Zn + 2(NH^4)SH =$$

Essigsaures Zink (Zinkacetat) — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)

$$ZnS + 2CH^3-CO.O(NH^4) + H^2S$$

Schwefelzink (Zinksulfid) — Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri acetici (Deutsche Pharmac.) Nr. 5 b.*

3) Wird die wässerige Lösung zur vollständigen Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt, so soll das Filtrat verdampft keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen, herrührend von Salzen der Alkalimetalle oder des Magnesiums.

Formel siehe bei Prüfung von Zincum aceticum (Deutsche Pharmac.) Nr. 3.

Essigsaures Aluminium (Aluminiumacetat).

$$(C^2H^3O^2)^6Al^2 = (CH^3-CO.O)^6Al^2.$$

Das neutrale essigsaure Aluminium ist nur in Lösung bekannt, da es sich beim Verdunsten der Lösung in Essigsäure und basisch essigsaures Aluminium spaltet. Letzteres besitzt je nach der Temperatur eine verschiedene Zusammensetzung, wie

$$Al^2(CH^3-CO.O)^4(OH)^2 \text{ oder } Al^2(CH^3-CO.O)^2(OH)^4.$$

Darstellung. Man versetzt eine Lösung von schwefelsaurem Aluminium mit einer Lösung von essigsaurem Baryum, wobei sich schwefelsaures Baryum ausscheidet und neutrales essigsaures Aluminium in Lösung geht.

$$Al^2(SO^4)^3 . 18 H^2O \quad + \quad 3(CH^3-CO.O)^2Ba \quad =$$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Essigsaures Baryum (Baryumacetat)

$$(CH^3-CO.O)^6Al^2 \quad + \quad 3BaSO^4 \quad + \quad 18H^2O$$

Essigsaures Aluminium (Aluminiumacetat) — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Liquor Aluminii acetici.

Darstellung. 300 Teile schwefelsaures Aluminium löse man in 800 Teilen Wasser, setze 360 Teile verdünnte Essigsäure zu und hierauf unter beständigem Umrühren 130 Teile kohlensaures Calcium, das mit 200 Teilen Wasser angerieben wurde. Es bildet sich basisch essigsaures ($^2/_3$ essigsaures) Aluminium, das sich löst, schwefelsaures Calcium fällt heraus und Kohlensäureanhydrid entweicht. Nachdem die Mischung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren gestanden, coliere man, presse den Niederschlag aus und filtriere die Flüssigkeit.

$$Al^2(SO^4)^3 . 18H^2O \quad + \quad 3CaCO^3 \quad + \quad 4CH^3-CO.OH \quad =$$

Schwefelsaures Aluminium (Aluminiumsulfat) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Essigsäure

$$Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(CH^3-CO.O)^4\end{cases} \quad + \quad 3(CaSO^4.2H^2O) \quad + \quad 3CO^2 \quad + \quad 13H^2O$$

Basisch essigsaures Aluminium (Basisches Aluminiumacetat) — Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

Prüfung. 1) Klare, farblose Flüssigkeit von 1,044 bis 1,046 spezifischem Gewicht, welche schwach nach Essigsäure riecht, sauer reagiert und einen süfslichen zusammenziehenden Geschmack besitzt. Sie coaguliert beim Erhitzen im Wasserbade nach Zusatz des fünfzigsten Teiles schwefelsauren Kaliums, indem sich eine lösliche Verbindung von schwefelsaurem Kalium und neutralem essigsauren Aluminium bildet und Aluminiumhydroxyd sich ausscheidet. Nach dem Erkalten wird sie in kurzer Zeit wieder flüssig und klar, indem Rückbildung von basisch essigsaurem Aluminium stattfindet.

$$3\left[Al^2\begin{cases}(OH^2)\\(CH^3-CO.O)^4\end{cases}\right] \quad + \quad 2K^2SO^4 \quad =$$

Basisch essigsaures Aluminium (Basisches Aluminiumacetat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

$$2[Al^2(CH^3-CO.O)^6 + K^2SO^4] \quad + \quad Al^2(OH)^6$$

Essigsaures Aluminium mit schwefelsaurem Kalium — Aluminiumhydroxyd

2) Die Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt werden. Eine dunkle Trübung würde essigsaures Blei oder Kupfer anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Acid. acetic. (Deutsche Pharmac.) Nr. 4 c Seite 774.

3) Bei der Vermischung mit dem doppelten Volumen Weingeist darf es sofort nur eine Opalisierung, aber keinen Niederschlag geben. Letzteres würde unzersetztes schwefelsaures Aluminium oder $^1/_3$ basisch essigsaures Aluminium $Al^2\begin{cases}(OH)^4\\(CH^3-CO.O)^2\end{cases}$ anzeigen.

4) 10 gr mit der doppelten Menge Wasser und einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung vermischt, dürfen nicht weniger als 9,2 bis 9,8 ccm der Normalkalilösung bis zur Rötung verbrauchen. Es bildet sich essigsaures Kalium und Aluminiumhydroxyd wird abgeschieden. Ist alle Essigsäure an Kalium gebunden, so färbt sich die Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Normalkalilösung rot. Werden weniger als 9,2 ccm der letzteren bis zu diesem Punkte verbraucht, so enthält das Präparat zu wenig Essigsäure.

$$Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(CH^3-CO.O)^4\end{cases} + 4KOH = 4CH^3-CO.OK + Al^2(OH)^6$$

Basisch essigsaures Aluminium (Basisches Aluminiumacetat) (324,8) — Kaliumhydroxyd (4 . 56) — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) — Aluminiumhydroxyd

Da 1 Molekül ²/₃ basisch essigsaures Aluminium (= 324,8) 4 Moleküle Essigsäure (= 4 . 60) enthält und der Liquor 7,5 bis 8 Prozent basisch essigsaures Aluminium enthalten soll (siehe Nr. 5), so enthalten 10 gr des Liquor:

324,8 : 240 = 0,75 bis 8 : x
x = 0,554 bis 0,591 gr Essigsäure.

1 ccm Normalkalilösung sättigt 0,06 gr Essigsäure (siehe Prüfung von Acid. acetic. (Deutsche Pharmac.) Nr. 2); 9,2 bis 9,8 ccm Normalkalilösung sättigen daher:

9,2 × 0,06 = 0,552 gr bis
9,8 × 0,06 = 0,588 gr Essigsäure.

Aus dem Verbrauch der Normalkalilösung läfst sich auch der Gehalt des Liquor an ²/₃ essigsaurem Aluminium berechnen. 4 Moleküle Kaliumhydroxyd zersetzen 1 Molekül ²/₃ essigsaures Aluminium (= 324,8), 1 Molekül Kaliumhydroxyd $\frac{324{,}8}{4}$ = 81,2 gr des basischen Salzes. 1 ccm der Normalkalilösung, welches 0,056 gr Kaliumhydroxyd enthält, entspricht daher 0,0812 gr ²/₃ essigsaurem Aluminium und 9,2 bis 9,8 ccm der Kalilösung:

9,2 × 0,0812 = 0,747 gr bis
9,8 × 0,0812 = 0,795 gr ²/₃ essigsaures Aluminium,

entsprechend 7,47 bis 7,95 Prozent.

5) 10 gr des Präparats geben mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem Ammoniak versetzt einen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd (a). Dieser Niederschlag soll ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wobei Wasser entweicht und Aluminiumoxyd (Thonerde) zurückbleibt (b), 0,25 bis 0,30 gr betragen, was einem Gehalt von 7,5 bis 8 Prozent basisch essigsaurem Aluminium entspricht.

a. $$Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(CH^3-CO.O)^4\end{cases} + 4NH^3 + 4H^2O =$$

Basisch essigsaures Aluminium (Basisches Aluminiumacetat) (324,8) — Ammoniak — Wasser

$$Al^2(OH)^6 + 4CH^3-CO.O(NH^4)$$

Aluminiumhydroxyd — Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)

b. $$Al^2(OH)^6 = Al^2O^3 + 3H^2O$$

Aluminiumhydroxyd — Aluminiumoxyd (102,8) — Wasser

1 Molekül ²/₃ essigsaures Aluminium (= 324,8) gibt 1 Molekül Aluminiumoxyd (= 102,8). 2,5 bis 3 Prozent Aluminiumoxyd entsprechen daher:

102,8 : 324,8 = 2,5 : x; x = 7,8 bis
102,8 : 324,8 = 3 : x; x = 9,4 Prozent ²/₃ essigsaures Aluminium.

Die Pharmacopoe verlangt einen Gehalt von 7,5 bis 8 Prozent dieses Salzes. Diesem Gehalt entspricht aber:

324,8 : 102,8 = 7,5 : x; x = 2,37 bis
324,8 : 102,8 = 8 : x; x = 2,53 gr Aluminiumoxyd.

Essigsaures Uranoxyd (Uranylacetat).

$$(C^2H^3O^2)^2(UO^2).3H^2O = (CH^3-CO.O)^2(UO^2).3H^2O.$$

Darstellung. Man erhitzt salpetersaures Uranoxyd gelinde, so lange noch saure Dämpfe entweichen. Es bleibt gelbes Uranhydroxyd zurück (a), das in verdünnter Essigsäure gelöst wird. Beim Verdampfen der Lösung krystallisiert essigsaures Uranoxyd (b).

a. $(UO^2)(NO^3)^2.6H^2O$ (Salpetersaures Uranoxyd (Uranylnitrat)) $=$ $(UO^2)(OH)^2$ (Uranhydroxyd) $+$ $2HNO^3$ (Salpetersäure) $+$ $4H^2O$ (Wasser)

b. $(UO^2)(OH)^2$ (Uranhydroxyd) $+$ $2CH^3-CO.OH$ (Essigsäure) $=$
$(CH^3-CO.O)^2(UO^2)$ (Essigsaures Uranoxyd (Uranylacetat)) $+$ $2H^2O$ (Wasser)

Eigenschaften. Das essigsaure Uranoxyd erzeugt in neutralen oder essigsauren Lösungen von phosphorsauren Salzen einen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd. Dieses Verhalten benützt man zur maſsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure, indem man die neutrale oder essigsaure Lösung der phosphorsäurehaltigen Substanz so lange mit essigsaurer Uranlösung von bestimmtem Gehalt versetzt, bis alle Phosphorsäure gefällt ist (a). Man findet diesen Punkt, indem man einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung zusammenbringt. Ist alle Phosphorsäure gefällt, so wird der geringste Ueberschuſs von essigsaurer Uranlösung eine bräunliche Färbung hervorrufen, indem sich Ferrocyanuran ausscheidet (b).

a. Na^2HPO^4 (Einfach saures phosphorsaures Natrium (Dinatriumhydrophosphat)) $+$ $(CH^3-CO.O)^2(UO^2)$ (Essigsaures Uranoxyd (Uranylacetat)) $=$
$(UO^2)HPO^4$ (Phosphorsaures Uranoxyd (Uranylphosphat)) $+$ $2CH^3-CO.ONa$ (Essigsaures Natrium (Natriumacetat))

b. $2[(CH^3-CO.O)^2(UO^2)]$ (Essigsaures Uranoxyd (Uranylacetat)) $+$ $K^4[Fe(CN)^6]$ (Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)) $=$
$(UO^2)^2[Fe(CN)^6]$ (Ferrocyanuran) $+$ $4CH^3-CO.OK$ (Essigsaures Kalium (Kaliumacetat))

Essigsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>O$$

Darstellung. Man erhitzt gleiche Moleküle Acetylchlorid und

Essigsäure, so lange sich noch Chlorwasserstoff entwickelt, worauf man das Essigsäureanhydrid destilliert; es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH^3-COCl} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3-CO.OH} = \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{HCl}$$

Propionsäure (Metacetonsäure).

$$C^3H^6O^2 = \underset{\text{Aethylcarbonsäure.}}{CH^3-CH^2-CO.OH}$$

Bildung. Die Propionsäure bildet sich bei der Einwirkung konzentrierter Kalilauge auf Zucker, bei der Oxydation des im Fuselöle vorkommenden Propylalkohols, der zuerst in Propylaldehyd (a), dann in Propionsäure übergeht (b), und bei vielen Oxydations- und Zersetzungsprozessen organischer Stoffe.

a. $$\underset{\text{Propylalkohol}}{C^3H^7.OH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Propylaldehyd}}{CH^3-CH^2-COH} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Propylaldehyd}}{CH^3-CH^2-COH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Propionsäure}}{CH^3-CH^2-CO.OH}$$

Buttersäure.

$$C^4H^8O^2 = \underset{\text{Propylcarbonsäure.}}{C^3H^7-CO.OH}$$

Es sind 2 isomere Buttersäuren bekannt.

Darstellung. Die normale oder gewöhnliche Buttersäure, welcher die Struktur $CH^3-CH^2-CH^2-CO.OH$ zukommt, erhält man, indem man eine Rohrzuckerlösung mit Weinsäure versetzt und einige Tage stehen läfst, um den Rohrzucker in Invertzucker, ein Gemenge von Trauben- und Fruchtzucker, überzuführen (a). Man setzt hierauf faulen Käse, der in saurer Milch verteilt ist, sowie Schlemmkreide (kohlensaures Calcium) zu und läfst das Gemisch bei 30 bis 35° einige Zeit stehen. Der Invertzucker verwandelt sich durch das in dem faulen Käse enthaltene Ferment in Milchsäure unter Wasserstoffentwicklung (b), und die Milchsäure wird durch das kohlensaure Calcium als milchsaures Calcium gebunden (c). Wirkt das Ferment noch länger ein, so beginnt die Buttersäuregährung, wobei das milchsaure Calcium sich in buttersaures Calcium verwandelt unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff und Bildung von kohlensaurem Calcium (d). Das buttersaure Calcium wird durch kohlensaures Natrium in buttersaures Natrium übergeführt (e), die

Lösung des letzteren durch Eindampfen konzentriert und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die frei gemachte Buttersäure, die sich als ölige Flüssigkeit abscheidet (f), wird durch Chlorcalcium entwässert und der fraktionierten Destillation unterworfen.

a. $C^{12}H^{22}O^{11}$ (Rohrzucker) + H^2O (Wasser) = $C^6H^{12}O^6$ (Traubenzucker) + $C^6H^{12}O^6$ (Fruchtzucker) — Invertzucker

b. $2C^6H^{12}O^6$ (Invertzucker) = $4C^3H^6O^3$ (Milchsäure)

c. $4C^3H^6O^3$ (Milchsäure) + $2CaCO^3$ (Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)) = $2[(C^3H^5O^3)^2Ca]$ (Milchsaures Calcium) + $2CO^2$ (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)) + $2H^2O$ (Wasser)

d. $2[(C^3H^5O^3)^2Ca]$ (Milchsaures Calcium) + H^2O (Wasser) =
$(C^4H^7O^2)^2Ca$ (Buttersaures Calcium) + $CaCO^3$ (Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)) + $3CO^2$ (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)) + $4H^2$ (Wasserstoff)

e. $(C^4H^7O^2)^2Ca$ (Buttersaures Calcium) + Na^2CO^3 (Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)) = $2C^4H^7NaO^2$ (Buttersaures Natrium) + $CaCO^3$ (Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat))

f. $2C^4H^7NaO^2$ (Buttersaures Natrium) + H^2SO^4 (Schwefelsäure) = $2C^4H^8O^2$ (Buttersäure) + Na^2SO^4 (Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat))

Die Buttersäure stellt eine dicke, farblose, ätzende Flüssigkeit von ranzigem Geruche dar, die bei starker Abkühlung erstarrt, in Weingeist und Aether leicht löslich ist, weniger in Wasser.

Valeriansäure (Baldriansäure).

$$C^5H^{10}O^2 = C^4H^9-CO.OH$$

Butylcarbonsäure.

Es sind 4 isomere Valeriansäuren bekannt. Die Isovaleriansäure, welcher die Strukturformel $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CH^2-CO.OH$ zukommt, findet sich in der Baldrianwurzel und Angelikawurzel, in den Beeren und der Rinde von Viburnum opulus und in verschiedenen anderen Pflanzen.

Darstellung. 1) Man destilliert Baldrianwurzel mit Wasser, befreit das Destillat vom ätherischen Oele, sättigt dasselbe mit kohlensaurem Natrium (a), verdampft zur Trockne, zerlegt das valerian-

saure Natrium mit konzentrierter Schwefelsäure (b) und destilliert. Das Destillat scheidet sich in zwei Schichten, wovon die obere Baldriansäurehydrat darstellt. Durch Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium und nochmalige Destillation wird Baldriansäure gewonnen.

a. $2C^4H^9-CO.OH$ (Valeriansäure) $+$ Na^2CO^3 (Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)) $=$

$2C^4H^9-CO.ONa$ (Valeriansaures Natrium) $+$ CO^2 (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)) $+$ H^2O (Wasser)

b. $2C^4H^9-CO.ONa$ (Valeriansaures Natrium) $+$ H^2SO^4 (Schwefelsäure) $+$ $2H^2O$ (Wasser) $=$

$2(C^4H^9-CO.OH + H^2O)$ (Valeriansäurehydrat) $+$ Na^2SO^4 (Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat))

2) Man erhitzt ein Gemenge von dichromsaurem Kalium, Wasser, konzentrierter Schwefelsäure und Gährungsamylalkohol, wobei letzterer zuerst zu Amylaldehyd (a), dann zu Valeriansäure (b) oxydiert wird, und destilliert, sobald kein Amylaldehyd mehr vorhanden. Es bildet sich auch eine kleine Menge von valeriansaurem Isoamyläther (c), der mit überdestilliert. Wird das Destillat mit kohlensaurem Natrium gesättigt, so scheidet sich dieser Aether ab und wird abgehoben. Man verdampft zur Trockne, versetzt mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliert die frei gemachte Valeriansäure ab (d).

a. $3C^5H^{11}.OH$ (Amylalkohol) $+$ $K^2Cr^2O^7$ (Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)) $+$ $4H^2SO^4$ (Schwefelsäure) $=$

$3C^4H^9-COH$ (Amylaldehyd) $+$ $K^2Cr^2(SO^4)^4$ (Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Kaliumchromisulfat)) $+$ $7H^2O$ (Wasser)

b. $3C^4H^9-COH$ (Amylaldehyd) $+$ $K^2Cr^2O^7$ (Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)) $+$ $4H^2SO^4$ (Schwefelsäure) $=$

$3C^4H^9-CO.OH$ (Valeriansäure) $+$ $K^2Cr^2(SO^4)^4$ (Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Kaliumchromisulfat)) $+$ $4H^2O$ (Wasser)

c. $6C^5H^{11}.OH$ (Amylalkohol) $+$ $2K^2Cr^2O^7$ (Dichromsaures Kalium (Kaliumdichromat)) $+$ $8H^2SO^4$ (Schwefelsäure) $=$

$3[C^4H^9-CO.O(C^5H^{11})]$ + $2K^2Cr^2(SO^4)^4$ + $14H^2O$
Valeriansäure-Isoamyläther — Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Kaliumchromisulfat) — Wasser

d. *Formel siehe oben Nr. 1 b.*

Sowohl die aus Baldrianwurzel, wie aus Gährungsamylalkohol dargestellte Valeriansäure besteht im Wesentlichen aus Isovaleriansäure mit einer kleineren oder gröfseren Menge von Methyl-Aethylessigsäure $\begin{matrix} CH^3-CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CO.OH$. Die Valeriansäure stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar von widrigem, baldrianartigem Geruch, die leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform ist, weniger in Wasser.

Capronsäure.

$C^6H^{12}O^2 = C^5H^{11}-CO.OH$
Amylcarbonsäure.

Es sind 5 isomere Capronsäuren bekannt. Die Normal-Capronsäure findet sich im Schweifse, an Glycerin gebunden (Glycerid) in mehreren Fetten, wie in der Butter, dem Kokosnufsöl. Sie entsteht als Nebenprodukt bei der Buttersäuregährung des Zuckers, bei der Oxydation der Fette und der Eiweifskörper etc. Sie stellt eine ölige, farblose Flüssigkeit dar von unangenehmem Geruche.

Caprylsäure.

$C^8H^{16}O^2 = C^7H^{15}-CO.OH.$

Sie findet sich frei im Schweifse, an Glycerin gebunden (Glycerid) in mehreren Fetten, wie Kokosnufsöl, in Form zusammengesetzter Aether im Fuselöle des Weins und Branntweins etc. Sie entsteht bei der Fäulnis der Eiweifskörper, bei der trockenen Destillation der Fette, und wird dargestellt durch Oxydation von Caprylalkohol.

Laurinsäure (Laurostearinsäure).

$C^{12}H^{24}O^2 = C^{11}H^{23}-CO.OH.$

In Verbindung mit Glycerin (Glycerid) $C^3H^5(O.C^{12}H^{23}O)^3$ findet sie sich im Lorbeeröle, im Kokosnufsöle, in der Butter und in mehreren anderen Fetten. Sie stellt eine weifse, feste, krystallinische Masse dar.

Myristinsäure.

$C^{14}H^{28}O^2 = C^{13}H^{27}-CO.OH.$

Sie findet sich mit Glycerin verbunden (Glycerid) $C^3H^5(O.C^{14}H^{27}O)^3$ als Hauptbestandteil der Muskatbutter.

Palmitinsäure.

$$C^{16}H^{32}O^{2} = C^{15}H^{31}-CO.OH.$$

Die Palmitinsäure findet sich als Glycerid (Tripalmitin) $C^{3}H^{5}(O.C^{16}H^{31}O)^{3}$ neben den Glyceriden der Stearinsäure (Tristearin) und der Oelsäure (Triolein) fast in allen Fetten. Im Walrat macht sie mit dem einatomigen Cetylalkohol verbunden als Palmitinsäure-Cetyläther $C^{15}H^{31}-CO.O(C^{16}H^{31})$ den Hauptbestandteil aus. Im Bienenwachse ist sie mit dem einatomigen Melissylalkohol verbunden zu Palmitinsäure-Melissyläther $C^{15}H^{31}-CO.O(C^{30}H^{61})$. Im freien Zustande findet sie sich im Palmöl, im Lorbeeröl etc. Sie stellt weifse Krystalle dar.

Stearinsäure.

$$C^{18}H^{36}O^{2} = C^{17}H^{35}-CO.OH.$$

Sie kommt als Glycerid (Tristearin) $C^{3}H^{5}(O.C^{18}H^{35}O)^{3}$ in den meisten Fetten, namentlich in den Talgarten, gemengt mit den Glyceriden der Palmitinsäure (Tripalmitin) und der Oelsäure (Triolein) vor. Man stellt sie dar, indem man Hammelstalg oder ein anderes festes Fett mit überhitzten Wasserdämpfen destilliert oder dieselben mit Schwefelsäure auf 120° erhitzt, mit Wasser verdünnt und dann mit überhitzten Wasserdämpfen destilliert. Die Fette werden dadurch zerlegt in Glycerin und freie Fettsäuren, welch' beide überdestillieren. Aus dem Destillate scheiden sich die Fettsäuren als feste Masse ab (a). Die flüssige Oelsäure wird durch Auspressen entfernt, die Palmitinsäure und Stearinsäure dadurch getrennt, dafs man das Gemenge in Alkohol löst und die weingeistige Lösung mit essigsaurem Baryum teilweise fällt. Der Niederschlag besteht vorzüglich aus stearinsaurem Baryum (b), während die Palmitinsäure, als kohlenstoffärmere Säure, anfangs nicht gefällt wird. Das stearinsaure Baryum wird durch Salzsäure zerlegt (c).

a. $$\underset{\text{Stearinsäure-Glycerinäther (Tristearin)}}{(C^{17}H^{35}-CO.O)^{3}C^{3}H^{5}} + \underset{\text{Palmitinsäure-Glycerinäther (Tripalmitin)}}{(C^{15}H^{31}-CO.O)^{3}C^{3}H^{5}} +$$

$$\underset{\text{Oelsäure-Glycerinäther (Triolein)}}{(C^{17}H^{33}-CO.O)^{3}C^{3}H^{5}} + \underset{\text{Wasser}}{9H^{2}O} = \underset{\text{Glycerin}}{3C^{3}H^{5}(OH)^{3}} +$$

$$\underset{\text{Stearinsäure}}{3C^{17}H^{35}-CO.OH} + \underset{\text{Palmitinsäure}}{3C^{15}H^{31}-CO.OH} + \underset{\text{Oelsäure}}{3C^{17}H^{33}-CO.OH}$$

b. $$\underset{\text{Stearinsäure}}{2(C^{17}H^{35}-CO.OH)} + \underset{\text{Essigsaures Baryum (Baryumacetat)}}{(CH^{3}-CO.O)^{2}Ba} =$$

$$\underset{\text{Stearinsaures Baryum}}{(C^{17}H^{35}-CO.O)^{2}Ba} + \underset{\text{Essigsäure}}{2CH^{3}-CO.OH}$$

c. $(C^{17}H^{35}-CO.O)^2Ba + 2HCl = BaCl^2 + 2C^{17}H^{35}-CO.OH$

Stearinsaures Baryum — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Stearinsäure

Cerotinsäure.

$$C^{27}H^{54}O^2 = C^{26}H^{53}-CO.OH.$$

Sie ist in freiem Zustande im Bienenwachse enthalten und wird daraus durch Auskochen mit starkem Alkohol ausgezogen. Im chinesischen Wachse ist Cerotinsäure-Cerylāther $C^{26}H^{53}-CO.OC^{27}H^{55}$ enthalten.

Melissinsäure.

$$C^{30}H^{60}O^2 = C^{29}H^{59}-CO.OH.$$

Sie wird durch Oxydation des Melissylalkohols gewonnen.

2. Zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren lassen sich ableiten von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, indem 2 Atome Wasserstoff durch 2 Carboxylgruppen CO.OH ersetzt werden. Die Reihe der zweibasischen Säuren heifst auch Oxalsäurereihe. Es gehören hierher:

Oxalsäure	$C^2H^2O^4 = \begin{matrix} CO.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$
Malonsäure	$C^3H^4O^4 = CH^2 \begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Bernsteinsäure	$C^4H^6O^4 = C^2H^4 \begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Brenzweinsäure	$C^5H^8O^4 = C^3H^6 \begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$

etc.

Oxalsäure (Kleesäure, Zuckersäure).

$$C^2H^2O^4.2H^2O = \begin{matrix} CO.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix} + 2H^2O$$

Molekulargewicht = 126.

V o r k o m m e n. Als oxalsaures Kalium findet sie sich in Oxalis- und Rumexarten, als oxalsaures Natrium in Salsola- und Salicornia-

Arten, als oxalsaures Calcium im Safte vieler Pflanzen, sowie in den Zellen eingelagert, im Harn, in Harnsteinen etc.

Darstellung. 1) Man erhitzt zerkleinerten Rohrzucker mit Salpetersäure. Es bildet sich zuerst Zuckersäure (a) und daraus Oxalsäure (b), während Stickstoffoxyd frei wird, aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht. Die Oxalsäure krystallisiert beim Erkalten heraus.

a. $\underset{\text{Rohrzucker}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO^3} =$

$\underset{\text{Zuckersäure}}{2C^4H^4(OH)^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{4NO}$

$\underset{\text{Sauerstoff der Luft}}{2O^2} — \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4NO^2}$

b. $\underset{\text{Zuckersäure}}{C^4H^4(OH)^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} =$

$\underset{\text{Oxalsäure}}{3\left(\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2H^2O\right)} + \underset{\text{Stickoxyd}}{4NO}$

$\underset{\text{Sauerstoff der Luft}}{2O^2} — \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4NO^2}$

2) Man erhitzt Sägespäne mit Kali- und Natronlauge, wodurch die Holzfaser gänzlich zerstört wird und aus der Cellulose unter Wasserstoffentwicklung Ameisensäure, Kohlensäure und Oxalsäure entsteht, die sich mit den Basen zu Salzen vereinigen. Wird die trockne Masse mit Wasser behandelt und die Lösung konzentriert, so krystallisiert oxalsaures Natrium heraus. Dieses wird in kochendem Wasser gelöst und mit Calciumhydroxyd versetzt. Es scheidet sich oxalsaures Calcium ab (a), das mit Schwefelsäure zerlegt wird (b), worauf man die filtrierte Lösung zur Krystallisation bringt.

a. $\underset{\text{Oxalsaures Natrium (Natriumoxalat)}}{\begin{matrix}CO.ONa\\|\\CO.ONa\end{matrix}} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} =$

$\underset{\text{Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat)}}{\left(\begin{matrix}CO.O\\|\\CO.O\end{matrix}\!\!>Ca + H^2O\right)} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2Na(OH)}$

b. $$\left(\begin{matrix}CO.O\\|\\CO.O\end{matrix}\!\!>Ca + H^2O\right) + H^2SO^4 + 3H^2O =$$

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Schwefelsäure — Wasser

$$CaSO^4.2H^2O + \left(\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2H^2O\right)$$

Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat) — Oxalsäure

Eigenschaften. 1) Die Oxalsäure stellt farblose, durchsichtige, schiefe, rhombische Säulen dar, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Rasch auf 150 bis 160° erhitzt, zerfällt die Oxalsäure in Ameisensäure, Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser.

$$2\left(\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2H^2O\right) = H-CO.OH + CO + 2CO^2 + 5H^2O$$

Oxalsäure — Ameisensäure — Kohlenoxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

2) Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser.

$$\left(\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2H^2O\right) = CO^2 + CO + 3H^2O$$

Oxalsäure — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Kohlenoxyd — Wasser

3) Schmelzende Alkalien verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure, die sich mit dem Alkalimetall verbindet, unter Freiwerden von Wasserstoff.

$$\left(\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2H^2O\right) + 4KOH = 2K^2CO^3 + H^2 + 4H^2O$$

Oxalsäure — Kaliumhydroxyd — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Wasserstoff — Wasser

4) Kommt die Oxalsäure mit oxydierenden Agentien, wie Braunstein und Schwefelsäure (a) oder übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure (b) etc. zusammen, so zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid und Wasser.

a. $$\left(\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2H^2O\right) + MnO^2 + H^2SO^4 =$$

Oxalsäure — Mangansuperoxyd — Schwefelsäure

$$MnSO^4 + 4H^2O + 2CO^2$$

Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Wasser — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

b. $$5\left(\begin{matrix}CO.OH \\ | \\ CO.OH\end{matrix} + 2H^2O\right) + 2KMnO^4 + 4H^2SO^4 =$$

Oxalsäure — Uebermangansaures Kalium (Kaliumpermanganat) — Schwefelsäure

$$2MnSO^4 + 2KHSO^4 + 18H^2O + 10CO^2$$

Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat) — Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat) — Wasser — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

5) Chlor und Brom zersetzen die Oxalsäure bei Gegenwart von Wasser in Chlor- resp. Bromwasserstoff und Kohlensäureanhydrid.

$$\left(\begin{matrix}CO.OH \\ | \\ CO.OH\end{matrix} + 2H^2O\right) + Cl^2 = 2HCl + 2CO^2 + 2H^2O$$

Oxalsäure — Chlor — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

6) Wird Glycerin mit Oxalsäure erhitzt, so entsteht Ameisensäure Glycerinäther, Kohlensäureanhydrid und Wasser. Durch Einwirkung von Wasser zerfällt der Glycerinäther in Glycerin und Ameisensäure (siehe bei Darstellung von Ameisensäure Nr. 3 Seite 768).

7) Wasserstoff in statu nascendi, aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, verwandelt die Oxalsäure in Glycolsäure (Oxyessigsäure).

$$\left(\begin{matrix}CO.OH \\ | \\ CO.OH\end{matrix} + 2H^2O\right) + 2H^2 = \begin{matrix}CH^2.OH \\ | \\ CO.OH\end{matrix} + 3H^2O$$

Oxalsäure — Wasserstoff — Glycolsäure (Oxyessigsäure) — Wasser

Oxalsaure Salze (Oxalate).

Die Oxalsäure bildet neutrale und saure Salze; in ersteren sind beide Wasserstoffatome der Carboxylgruppen durch ein Metall vertreten, in letzteren nur 1 Wasserstoffatom. Mit Kalium und Ammonium bildet sie auch übersaure Salze, nämlich Verbindungen von saurem Salze mit Oxalsäure.

$$\begin{matrix}CO.OK \\ | \\ CO.OK\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CO.OK \\ | \\ CO.OH\end{matrix}$$

Neutrales oxalsaures Kalium — Saures oxalsaures Kalium

$$\left(\begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}\right)$$

Uebersaures oxalsaures Kalium

Erkennung. 1) Werden die oxalsauren Salze der Alkalimetalle geglüht, so entweicht Kohlenoxyd und ein kohlensaures Salz ist im Rückstand (a). Werden oxalsaure Salze des Magnesiums, Calciums oder Zinks geglüht, so bleibt ein Metalloxyd zurück und Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid entweichen (b). Beim Glühen von oxalsauren Salzen der Schwermetalle bleibt Metall zurück und Kohlensäureanhydrid entweicht (c).

a. $$\begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix} = K^2CO^3 + CO$$

Oxalsaures Kalium (Kaliumoxalat) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Kohlenoxyd

b. $$\left(\begin{matrix} CO.O \\ | \\ CO.O \end{matrix}\!\!>Ca + H^2O\right) = CaO + CO + CO^2 + H^2O$$

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Calciumoxyd — Kohlenoxyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

c. $$\begin{matrix} CO.O \\ | \\ CO.O \end{matrix}\!\!>Cu = Cu + 2CO^2$$

Oxalsaures Kupfer (Kupferoxalat) — Kupfer — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

2) Lösliche Calciumsalze erzeugen in Oxalsäurelösung, sowie in den Lösungen oxalsaurer Salze einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Calcium, unlöslich in Essigsäure und Oxalsäure, löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

$$CaCl^2 + \begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + H^2O = \left(\begin{matrix} CO.O \\ | \\ CO.O \end{matrix}\!\!>Ca + H^2O\right) + 2KCl$$

Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Oxalsaures Kalium (Kaliumoxalat) — Wasser — Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

3) Chlorbaryum erzeugt in den Lösungen der oxalsauren Salze einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Baryum (a), essigsaures Blei einen solchen von oxalsaurem Blei (b), salpetersaures Silber einen solchen von oxalsaurem Silber (c).

a. $$\begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + BaCl^2 + H^2O =$$

Oxalsaures Kalium (Kaliumoxalat) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Wasser

$$\left(\begin{array}{l}CO.O\\ |\\ CO.O\end{array}\!\!>\!Ba + H^2O\right) \quad + \quad 2KCl$$

Oxalsaures Baryum (Baryumoxalat) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

b. $$\begin{array}{l}CO.OK\\ |\\ CO.OK\end{array} \quad + \quad (CH^3-CO.O)^2Pb \quad =$$

Oxalsaures Kalium (Kaliumoxalat) — Essigsaures Blei (Bleiacetat)

$$\begin{array}{l}CO.O\\ |\\ CO.O\end{array}\!\!>\!Pb \quad + \quad 2CH^3-CO.OK$$

Oxalsaures Blei (Bleioxalat) — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

c. $$\begin{array}{l}CO.OK\\ |\\ CO.OK\end{array} \quad + \quad 2AgNO^3 \quad = \quad \begin{array}{l}CO.OAg\\ |\\ CO.OAg\end{array} \quad + \quad 2KNO^3$$

Oxalsaures Kalium (Kaliumoxalat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Oxalsaures Silber (Silberoxalat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

Bernsteinsäure.

$$C^4H^6O^4 = \begin{array}{l}CH^2-CO.OH\\ |\\ CH^2-CO.OH\end{array}$$

Vorkommen. Die Bernsteinsäure findet sich in freiem Zustande im Bernstein, im Terpentin und einigen Braunkohlen; bernsteinsaure Salze sind im Kraute von Lactuca und Artemisia enthalten.

Bildung und Darstellung. 1) Sie entsteht in geringer Menge bei der weingeistigen Gährung und ist ein Produkt der Oxydation der Fette und Fettsäuren.

2) Man stellt sie dar durch Erhitzen des Bernsteins in einer Retorte; Bernsteinsäure sublimiert in den Hals der Retorte, während Bernsteinöl in der Vorlage sich ansammelt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren wird die Bernsteinsäure gereinigt.

3) Man versetze eine Auflösung von äpfelsaurem Calcium, das man aus dem Safte der Vogelbeeren darstellt (siehe dieses bei Aepfelsäure Seite 816), mit faulem, mit Wasser angeriebenem Käse und stelle die Masse 5 bis 6 Tage bei 30 bis 40⁰ beiseite. Durch Einwirkung des im Käse enthaltenen Fermentes zerfällt das äpfelsaure Calcium in essigsaures und kohlensaures Calcium unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff (a). Letzterer verwandelt einen anderen Teil äpfelsauren Calciums in bernsteinsaures Calcium und Wasser (b). Den aus äpfelsaurem und kohlensaurem Calcium bestehenden Nieder-

schlag zersetze man mit verdünnter Schwefelsäure (c), koche einige Zeit und verdampfe das Filtrat zur Krystallisation.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Aepfelsaures Calcium}}{2\,C^4H^4CaO^5} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O} =$$

$$\underset{\substack{\text{Essigsaures Calcium}\\\text{(Calciumacetat)}}}{(CH^3-CO.O)^2Ca} + \underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\\text{Calcium}\\\text{(Calciumcarbonat)}}}{CaCO^3} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{3\,CO^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4\,H^2}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Aepfelsaures Calcium}}{4\,C^4H^4CaO^5} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4\,H^2} = \underset{\text{Bernsteinsaures Calcium}}{4\,C^4H^4CaO^4} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O}$$

$$\text{c.}\quad \underset{\substack{\text{Bernsteinsaures}\\\text{Calcium}}}{C^4H^4CaO^4} + \underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\\text{Calcium}\\\text{(Calciumcarbonat)}}}{CaCO^3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H^2SO^4} =$$

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{C^4H^6O^4} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Calcium}\\\text{(Calciumsulfat)}}}{2\,CaSO^4} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Die Bernsteinsäure krystallisiert in weifsen, glänzenden Prismen, die sich in Wasser und Alkohol lösen, wenig in Aether. Bei 120 bis 130° sublimiert sie, rasch erhitzt schmilzt sie und fängt bei 235° an zu sieden, indem sie teilweise in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid zerfällt.

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{array}{l}CH^2-CO.OH\\ |\\ CH^2-CO.OH\end{array}} = \underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid}}{\begin{array}{l}CH^2-CO\diagdown\\ |\qquad\qquad\quad >O\\ CH^2-CO\diagup\end{array}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) Sie bildet 2 Reihen von Salzen, neutrale und saure. Wird die Lösung eines bernsteinsauren Salzes mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht ein brauner, voluminöser Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd.

$$\underset{\text{Bernsteinsaures Kalium}}{3\left(\begin{array}{l}CH^2-CO.OK\\ |\\ CH^2-CO.OK\end{array}\right)} + \underset{\substack{\text{Eisenchlorid}\\\text{(Ferrichlorid)}}}{Fe^2Cl^6} =$$

$$\underset{\text{Bernsteinsaures Eisenoxyd}}{\left(\begin{array}{l}CH^3-CO.O\\ |\\ CH^3-CO.O\end{array}\right)^3 Fe^2} + \underset{\substack{\text{Chlorkalium}\\\text{(Kaliumchlorid)}}}{6\,KCl}$$

Das Asparagin, welches sich in vielen Pflanzensäften, so im Spargel, in der Süfsholz-, Althäa- und Schwarzwurzel findet, kann betrachtet werden als Amidobernsteinsäureamid =

$$C^2H^3(NH^2)\left\{\begin{array}{l}CO.O(NH^2)\\ CO.OH\end{array}\right. + H^2O.$$

3. Alkoholsäuren.

Es sind dieses organische Verbindungen, in denen sowohl Carboxylgruppen CO.OH, wie auch Hydroxylgruppen OH vorkommen. Man kann sie ableiten von Kohlenwasserstoffen, in denen Wasserstoffatome teils durch Carboxyl, teils durch Hydroxyl ersetzt sind; z. B.: $C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Milchsäure.

Die Wasserstoffatome der Carboxylgruppe können leicht durch Metall ersetzt werden, während die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppe nur schwierig durch Metall, leicht aber durch Alkohol- oder Säureradicale vertreten werden können, z. B.: $C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OK\end{matrix}\right.$ milchsaures Kalium, $C^2H^4\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Acetylmilchsäure.

Die Basicität der Alkoholsäuren hängt ab von der Anzahl der Carboxylgruppen, die Atomigkeit von der Anzahl der Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffs, welche teils durch Hydroxyl, teils durch Carboxyl vertreten sind.

a. Einbasische, zweiatomige Säuren.

Diese Säuren lassen sich ableiten von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch Carboxyl, das andere durch Hydroxyl vertreten ist. Da die empirischen Formeln dieser Säuren sich von den entsprechenden Fettsäuren nur durch einen Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheiden, so heifsen sie auch Oxyfettsäuren. Die Reihe dieser Säuren führt den Namen Glycolsäure- oder Milchsäurereihe.

Es gehören hierher:

Glycolsäure (Oxyessigsäure)	$C^2H^4O^3$	$= CH^2\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$
Milchsäuren (Oxypropionsäuren)	$C^3H^6O^3$	$= C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$
Oxybuttersäuren	$C^4H^8O^3$	$= C^3H^6\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$
Oxyvaleriansäuren	$C^5H^{10}O^3$	$= C^4H^8\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$
Oxycapronsäuren	$C^6H^{12}O^3$	$= C^5H^{10}\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$

Je nachdem die Hydroxylgruppe und Carboxylgruppe in der Strukturformel zu einander Stellung haben, bilden diese Säuren isomere Verbindungen.

Glycolsäure (Oxyessigsäure).

$$C^2H^4O^3 = CH^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$$

Darstellung. Wird Monochloressigsäure längere Zeit mit Wasser gekocht, so verwandelt sie sich in Glycolsäure.

$$\begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CO.OH\end{matrix} + H^2O = CH^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + HCl$$

Monochloressigsäure — Wasser — Glycolsäure (Oxyessigsäure) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Milchsäuren (Oxypropionsäuren).

$$C^3H^6O^3 = C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$$

Die gewöhnliche Milchsäure besitzt die Strukturformel: $CH^3-CH.OH-CO.OH$. Da in derselben die Atomgruppe $CH^3-CH<$ Aethyliden vorkommt, so wird sie auch Aethylidenmilchsäure genannt.

Vorkommen. Sie findet sich im Magensafte, in saurer Milch, in den Gurken, im Sauerkraut, in eingemachten Früchten und entsteht bei der Gährung und Fäulnis vieler organischer Stoffe, wie Zucker, Gummi, Stärkemehl etc. Auch in der Fleischflüssigkeit findet sich Milchsäure, welche dieselbe Strukturformel besitzt. Letztere unterscheidet sich aber von der gewöhnlichen Milchsäure dadurch, dafs sie den polarisierten Lichtstrahl stark nach rechts ablenkt, während die gewöhnliche Milchsäure optisch unwirksam ist.

Darstellung. Man löse Rohrzucker mit etwas Weinsäure in Wasser und lasse einige Tage stehen, wobei sich der Rohrzucker unter Aufnahme von Wasser in Invertzucker verwandelt (a). Man setze sodann alten Käse und Zinkoxyd, welche in saurer Milch fein verteilt sind, hinzu und lasse längere Zeit bei 30 bis 35° stehen. Durch Einwirkung des im Käse enthaltenen Fermentes wird der Invertzucker in Milchsäuregährung versetzt, und die gebildete Milchsäure wird vom Zinkoxyd als milchsaures Zink gebunden (b). Letzteres krystallisiere man um und zerlege die Lösung durch Schwefelwasserstoff (c). Die vom Schwefelzink abfiltrierte Flüssigkeit dampfe man im Wasserbade zur Syrupkonsistenz ab, ziehe mit Aether aus, destilliere den Aether ab, worauf man im Wasserbade zum vorgeschriebenen spezifischen Gewichte eindampft.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Buttersäure Seite 797.*

$$\text{b.}\quad 2C^6H^{12}O^6 + 2ZnO = 2\left[\left(C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right)^2Zn\right] + 2H^2O$$

Invertzucker — Zinkoxyd — Milchsaures Zink (Zinklactat) — Wasser

$$\text{c.}\quad 2\left[\left(C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right)^2Zn\right] + 2H^2S =$$

Milchsaures Zink (Zinklactat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

$$2ZnS + 4C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

Schwefelzink (Zinksulfid) — Milchsäure

Eigenschaften. 1) Die Milchsäure, welche nicht vollständig wasserfrei dargestellt werden kann, stellt eine farb- und geruchlose, hygroskopische, syrupartige Masse dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Beim Erhitzen auf 130 bis 140⁰ zerfällt sie in Wasser und Dimilchsäure, eine gelbliche amorphe Masse (a), auf 150⁰ erhitzt entweicht Wasser und Lactid (Milchsäureanhydrid) bleibt zurück (b).

$$\text{a.}\quad 2C^3H^6O^3 = C^6H^{10}O^5 + H^2O$$

Milchsäure — Dimilchsäure — Wasser

$$\text{b.}\quad C^6H^{10}O^5 = C^6H^8O^4 + H^2O$$

Dimilchsäure — Lactid — Wasser

2) Wird die Milchsäure, an Calcium gebunden, der Einwirkung tierischer Fermente ausgesetzt, so bildet sich buttersaures und kohlensaures Calcium unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoffgas.

Formel siehe bei Darstellung von Buttersäure d Seite 797.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Acidum lacticum.

1) Klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke, rein sauer schmeckende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 1,21 bis 1,22 besitzt, in jedem Verhältnis mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar ist, beim Erwärmen mit übermangansaurem Kalium Aldehydgeruch gibt, indem sie damit zunächst in Aldehyd, Wasser und Kohlensäureanhydrid zerfällt.

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + O = CH^3-COH + CO^2 + H^2O$$

Milchsäure — Sauerstoff — Aldehyd — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

2) Bei starker Hitze verkohlt sie und verbrennt mit leuchtender Flamme ohne Rückstand.

3) Bei gelindem Erwärmen gebe sie keinen Geruch nach Fettsäuren (Buttersäure) und beim Vermischen mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure färbe sie sich nicht. Letzteres würde von Zucker oder Gummi herrühren.

4) In 10 Teilen Wasser gelöst darf sie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Eine weifse Trübung würde Zink (a), eine dunkle Kupfer oder Blei (b) anzeigen.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Milchsäure c.*

b. $\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2Cu + H^2S = CuS + 2C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$

Milchsaures Kupfer (Kupferlactat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelkupfer (Kupfersulfid) — Milchsäure

5) Die mit 10 Teilen Wasser verdünnte Säure darf weder durch salpetersaures Baryum, noch durch salpetersaures Silber, noch durch oxalsaures Ammonium, noch durch überschüssiges Kalkwasser, durch dieses auch nicht beim Erwärmen, verändert werden. Salpetersaures Baryum würde Schwefelsäure und schwefelsaure Salze (a), salpetersaures Silber Salzsäure und Chlorverbindungen (b), oxalsaures Ammonium Kalksalze (c), überschüssiges Kalkwasser Weinsäure (d) anzeigen; entsteht letztere Trübung erst beim Erwärmen, so ist Citronensäure (e) zugegen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum Nr. 2 Seite 93.*

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure Nr. 4 Seite 112.*

c. $CaCl^2 + \begin{matrix}CO.O(NH^4)\\|\\CO.O(NH^4)\end{matrix} + H^2O =$

Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Oxalsaures Ammonium (Ammmoniumoxalat) — Wasser

$\left(\begin{matrix}CO.O\\|\\CO.O\end{matrix}\!\!>\!Ca + H^2O\right) + 2NH^4Cl$

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

d. $C^4H^6O^6 + Ca(OH)^2 + 2H^2O = (C^4H^4CaO^6 + 4H^2O$

Weinsäure — Calciumhydroxyd — Wasser — Weinsaures Calcium (Calciumtartrat)

e. $2C^6H^8O^7 + 3Ca(OH)^2 = [C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O] + 3H^2O$

Citronensäure — Calciumhydroxyd — Citronensaures Calcium (Calciumcitrat) — Wasser

6) Dampft man die Säure mit überschüssigem Zinkoxyd im Wasserbade fast zur Trockne ein, so bildet sich milchsaures Zink. Zieht man den Rückstand mit der 3fachen Menge absoluten Weingeistes aus, so darf die filtrierte Flüssigkeit beim Verdunsten keinen süfsschmeckenden Rückstand hinterlassen, was Mannit, Zucker oder Glycerin anzeigen würde.

Milchsaure Salze (Lactate).

Die milchsauren Salze entstehen durch Neutralisation der Milchsäure mit kohlensauren Salzen oder Hydroxyden der Metalle, oder durch Fällung der Metallsalzlösungen durch milchsaure Salze der Alkalimetalle oder des Calciums.

Milchsaures Magnesium (Magnesiumlactat).

$$(C^3H^5O^3)^2Mg + 3H^2O = \left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2Mg + 3H^2O\right]$$

Molekulargewicht = 256.

Darstellung. Man verdünnt die Milchsäure mit der 10fachen

Menge Wasser und neutralisiert mit basisch kohlensaurem Magnesium in der Wärme. Die filtrierte Lösung verdampft man zur Krystallisation.

$$10\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right] + [4MgCO^3.Mg(OH)^2 + 6H^2O] +$$

Milchsäure — Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat)

$$3H^2O = 5\left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2Mg + 3H^2O\right] + 4CO^2$$

Wasser — Milchsaures Magnesium (Magnesiumlactat) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

Oesterr. Pharmac. Magnesium lacticum.

(Lactas Magnesiae.)

Prüfung. 1) Prismatische, zu Krusten vereinigte, glänzende Kryställchen, die luftbeständig sind, sich in 28 Teilen kalten, in 6 Teilen heifsen Wassers lösen, in Weingeist unlöslich sind.

2) Die wässerige Lösung darf weder durch Chlorbaryum, noch durch Schwefelwasserstoffwasser getrübt werden. Ersteres würde schwefelsaure Salze (a), letzteres Metalle (b) anzeigen.

a. $MgSO^4 + BaCl^2 = BaSO^4 + MgCl^2$

Schwefelsaures Magnesium (Magnesiumsulfat) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum lacticum Nr. 4 b.*

Milchsaures Eisenoxydul (Ferrolactat).

$$(C^3H^5O^3)^2Fe + 3H^2O = \left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2Fe + 3H^2O$$

Molekulargewicht = 288.

Darstellung. 1) 500 Teile Molke, 100 Teile Wasser, 25 Teile Zucker und 25 Teile Eisenfeile versetze man mit 10 Teilen altem Käse, den man mit Wasser angerieben und lasse bei einer Temperatur zwischen 20 und 35° stehen. Von Zeit zu Zeit setze man Zucker zu, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Der in der Molke enthaltene Milchzucker verwandelt sich zuerst in Traubenzucker und Lactose, der Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker (a). Das in dem Käsestoff enthaltene Ferment veranlafst die Milchsäuregährung, wobei diese Zuckerarten in Milchsäure übergehen (b). Letztere verbindet sich mit dem Eisen zu milchsaurem Eisenoxydul unter Wasserstoffgasentwicklung (c). Kocht man die Flüssigkeit auf, so scheidet sich der Käsestoff aus und aus der colierten Flüssigkeit krystallisiert das Salz heraus. Um es von Mutterlauge und von Eisenoxydsalz zu befreien, wird es mit Weingeist gewaschen.

a. $C^{12}H^{22}O^{11}$ (Rohrzucker) + H^2O (Wasser) = $C^6H^{12}O^6$ (Traubenzucker) + $C^6H^{12}O^6$ (Fruchtzucker) — Invertzucker

b. $2\,C^6H^{12}O^6$ (Invertzucker) = $4\left(C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.\right)$ (Milchsäure)

c. $4\left(C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.\right)$ (Milchsäure) + $2\,Fe$ (Eisen) + $6\,H^2O$ (Wasser) =

$2\left[\left(C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right)^2Fe + 3\,H^2O\right]$ (Milchsaures Eisenoxydul (Ferrolactat)) + $2\,H^2$ (Wasserstoff)

2) Man neutralisiere die bei der Milchsäuregährung entstehende Milchsäure mit kohlensaurem Calcium; es bildet sich milchsaures Calcium und Kohlensäureanhydrid entweicht (a). Ersteres reinige man durch Umkrystallisieren, löse es in kochendem Wasser und versetze die Lösung mit einer frisch bereiteten Lösung von Eisenchlorür (b). Nach einigen Tagen krystallisiert das milchsaure Eisenoxydul aus und Chlorcalcium ist in der Mutterlauge. Die Krystalle werden mit Weingeist gewaschen und rasch getrocknet.

a. $2\left(C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.\right)$ (Milchsäure) + $CaCO^3$ (Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)) + $4\,H^2O$ (Wasser) =

$\left[\left(C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right)^2Ca + 5\,H^2O\right]$ (Milchsaures Calcium (Calciumlactat)) + CO^2 (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd))

b. $\left[\left(C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right)^2Ca + 5\,H^2O\right]$ (Milchsaures Calcium (Calciumlactat) (308)) + $FeCl^2$ (Eisenchlorür (Ferrochlorid) (127)) =

$\left[\left(C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right)^2Fe + 3\,H^2O\right]$ (Milchsaures Eisenoxydul (Ferrolactat) (288)) + $CaCl^2$ (Chlorcalcium (Calciumchlorid)) + $2\,H^2O$ (Wasser)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Ferrum lacticum.**

1) Grünlichweiſse, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten oder krystallinisches Pulver von eigentümlichem, aber nicht stark ausgeprägtem Geruche, langsam löslich in 38,2 Teilen Wasser zu einer grünlichgelben, schwach

sauer reagierenden Flüssigkeit, die durch Ferridcyankalium sogleich dunkelblau gefällt wird, indem sich Ferridcyaneisen (Turnbullsblau) ausscheidet (a). Durch Ferrocyankalium werde die Lösung nur schwach hellblau gefärbt. Wäre eine gröfsere Menge milchsaures Eisenoxyd zugegen, so würde sich ein blauer Niederschlag von Ferriferrocyanür (Berlinerblau) bilden (b).

a. $3\left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2 Fe\right] + K^6[Fe^2(CN)^{12}] =$

Milchsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat) — Ferridcyankalium (Kaliumferricyanid)

$Fe^3[Fe^2(CN)^{12}] + 6\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases}\right]$

Ferridcyaneisen (Turnbullsblau) — Milchsaures Kalium (Kaliumlactat)

b. $2\left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^6 Fe^2\right] + 3K^4[Fe(CN)^6] =$

Milchsaures Eisenoxyd (Ferrilactat) — Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)

$Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + 12\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases}\right)$

Ferriferrocyanür (Berlinerblau) — Milchsaures Kalium ((Kaliumlactat)

2) Es löst sich in 12 Teilen siedenden Wassers, kaum in Weingeist. Beim Erhitzen verkohlt es unter Verbreitung eines brenzlichen, caramelartigen Geruches und verbrennt dann zu rotem Eisenoxyd.

3) Die kalt gesättigte wässerige Lösung darf durch essigsaures Blei nur opalisierend getrübt werden. Eine stärkere Trübung würde fremde Säuren, wie Schwefelsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Weinsäure etc. anzeigen (a). Wird die wässerige Lösung mit Salzsäure angesäuert, so darf sie durch Schwefelwasserstoffwasser nur opalisierend getrübt werden. Eine starke Trübung würde einen zu grofsen Gehalt an Eisenoxydsalz anzeigen (b), eine dunkle Färbung fremde Metalle (c).

a. $C^4H^4FeO^6 + (CH^3-CO.O)^2Pb = C^4H^4PbO^6 + (CH^3-CO.O)^2Fe$

Weinsaures Eisenoxydul (Ferrotartrat) — Essigsaures Blei (Bleiacetat) — Weinsaures Blei (Bleitartrat) — Essigsaures Eisenoxydul (Ferroacetat)

b. $\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^6 Fe^2 + H^2S =$

Milchsaures Eisenoxyd (Ferrilactat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

$2\left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2 Fe\right] + 2C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + S$

Milchsaures Eisenoxydul (Ferrolactat) — Milchsäure — Schwefel

c. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum lacticum Nr. 4 b.*

4) Wird die kalt gesättigte Lösung mit Salpetersäure angesäuert, so soll sie durch salpetersaures Baryum nur opalisierend getrübt werden. Ein gröfserer Gehalt von schwefelsaurem Eisenoxydul würde eine stärkere Trübung erzeugen.

Formel siehe bei Prüfung von Ferrum sulfuricum Nr. 1 b Seite 614.

5) Kocht man die Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure 10 Minuten, übersättigt dann mit Natronlauge und erwärmt gelinde mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 Teil schwefelsaurem Kupfer und 3 Teilen Weinsäure in 20 Teilen Wasser, der man so viel Natronlauge, als zur Herstellung einer klaren blauen Lösung erforderlich ist, hinzufügt, so darf sich kein roter Niederschlag abscheiden.

Das Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bezweckt die Ueberführung von etwa vorhandenem Rohrzucker in Invertzucker, einem Gemenge von Frucht- und Traubenzucker (a). Milchzucker wird dadurch in Traubenzucker und Lactose (b), Dextrin in Traubenzucker (c) übergeführt. Wird die Flüssigkeit mit Weinsäure, schwefelsaurem Kupfer und Natriumhydroxyd erwärmt, so löst sich überbasisch weinsaures Kupferoxyd-Natrium (d), aus welchem bei Gegenwart von Traubenzucker Kupferoxydul abgeschieden wird (e).

a. *Formel siehe bei Darstellung von milchsaurem Eisenoxydul Nr. 1 a.*

b. $$\underset{\text{Milchzucker}}{C^{12}H^{22}O^{11}.H^2O} = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lactose}}{C^6H^{12}O^6}$$

c. $$\underset{\text{Dextrin}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6}$$

d. $$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures Kupfer}\\\text{(Kupfersulfat)}}}{CuSO^4.5H^2O} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{4NaOH} + \underset{\text{Weinsäure}}{C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} =$$

$$\underset{\substack{\text{Ueberbasisch weinsaures}\\\text{Kupferoxyd-Natrium}\\\text{(Natrium-Kupfertartrat)}}}{C^2H^2(O^2Cu)\begin{cases}CO.ONa\\CO.ONa\end{cases}} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Natrium}\\\text{(Natriumsulfat)}}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{9H^2O}$$

e. $$\underset{\substack{\text{Ueberbasisch weinsaures}\\\text{Kupferoxyd-Natrium}\\\text{(Natrium-Kupfertartrat)}}}{2\left[C^2H^2(O^2Cu)\begin{cases}CO.ONa\\CO.ONa\end{cases}\right]} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} =$$

$$\underset{\substack{\text{Kupfer-}\\\text{oxydul}}}{Cu^2O} + \underset{\substack{\text{Weinsaures Natrium}\\\text{(Natriumtartrat)}}}{2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.ONa\\CO.ONa\end{cases}\right]} + \text{Oxydationsprodukte des Traubenzuckers}$$

6) Zerreibt man das Salz mit Schwefelsäure, so mache sich weder eine Gasentwicklung, noch nach längerem Stehen eine Braunfärbung bemerkbar. Bei Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure etc. werden sich Gase, wie Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd entwickeln, bei Gegenwart von Zucker, Gummi, Aepfelsäure wird eine Bräunung eintreten.

7) 1 gr mit Salpetersäure durchfeuchtet, hinterlasse beim Glühen annähernd 0,27 gr Eisenoxyd, welches an heifses Wasser nichts Wägbares abgeben darf. Salze der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums würden sich in Wasser lösen und beim Verdampfen desselben zurückbleiben.

2 Moleküle milchsaures Eisenoxydul geben beim Glühen mit Salpetersäure 1 Molekül Eisenoxyd.

$$\underset{(2.288)}{2\left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2 Fe + 3H^2O\right]} \text{ geben } \underset{(160)}{Fe^3O^3}$$

Da 576 Teile milchsaures Eisenoxydul 160 Teile Eisenoxyd geben, so gibt 1 gr des Präparats $\frac{160}{576} = 0{,}27$ gr Eisenoxyd.'

Oesterr. Pharm. Ferrum lacticum.

(Lactas Ferri. Lactas ferrosus.)

Darstellung. 1000 gr sauer gewordene Kuhmilch werden mit 50 gr Zucker und 50 gr Eisenpulver 8 bis 10 Tage an einen lauwarmen Ort gestellt, öfters umgerührt und mit neuen Mengen Zucker versetzt, so lange sich noch milchsaures Eisenoxydul bildet, was an der Ausscheidung eines grünlichen Krystall-

pulvers erkennbar ist. Sodann koche man auf und filtriere siedend heifs in eine gut zu verschliefsende Flasche. Sobald sich keine Krystalle mehr absetzen, giefse man die Flüssigkeit ab, wasche die Krystalle mit wenig Wasser und trockne sie in Filtrierpapier gewickelt bei gelinder Wärme.

Beim Sauerwerden der Milch scheidet sich Casein aus, das alsbald zu faulen beginnt und für den Milchzucker der Milch und den Rohrzucker als Ferment wirkt, nachdem sich ersterer in Traubenzucker und Lactose und letzterer in Invertzucker verwandelt. Es tritt Milchsäuregährung ein, und die gebildete Milchsäure verbindet sich mit dem Eisen zu milchsaurem Eisenoxydul (siehe Darstellung von milchsaurem Eisenoxydul Nr. 1).

Prüfung. Es sei ein gelbliches Pulver von süfslich zusammenziehendem Geschmack, in 48 Teilen kalten, in 12 Teilen heifsen Wassers löslich, in Alkohol unlöslich. Beim Glühen entwickelt es einen dichten sauren Dampf und hinterläfst Eisenoxyd.

---

b. Zweibasische, dreiatomige Säure.

Aepfelsäure.

$$C^4H^6O^5 = C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = \begin{array}{l}CH^2-CO.OH\\|\\CH(OH)-CO.OH\end{array}$$

Vorkommen. Die Aepfelsäure findet sich teils frei, teils gebunden in vielen Pflanzensäften, namentlich in Früchten, wie in den sauren Aepfeln, unreifen Vogelbeeren, Pflaumen etc.

Darstellung. Man neutralisiert den Saft unreifer Vogelbeeren mit Kalkmilch und kocht längere Zeit, wobei sich neutrales äpfelsaures Calcium $C^4H^4CaO^5 + H^2O$ ausscheidet. Die Krystalle werden in heifser Salpetersäure gelöst; beim Erkalten krystallisiert saures äpfelsaures Calcium $(C^4H^5O^5)^2Ca + 8H^2O$. Dieses wird in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt; es scheidet sich äpfelsaures Blei aus $C^4H^4PbO^5 + 3H^2O$, das in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die von Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit, welche die Aepfelsäure gelöst enthält, wird zur Krystallisation verdampft.

Eigenschaften. 1) Die Aepfelsäure stellt blumenkohlartige Krystallmassen dar, die hygroskopisch, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Bei 100° schmilzt sie und geht bei 180° unter Abgabe von Wasser in Fumarsäure über.

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} = \underset{\text{Fumarsäure}}{C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) Schmelzendes Aetzkali oder Aetznatron zerlegen die Aepfelsäure in Essigsäure und Oxalsäure unter Wasserstoffgasentwicklung.

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{3KOH} =$$

$$CH^3-CO.OK \quad + \quad \begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix} \quad + \quad 2H^2O \quad + \quad H^2$$

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat) — Oxalsaures Kalium (Kaliumoxalat) — Wasser — Wasserstoff

3) Fäulnisfermente, wie fauler Käse, zerlegen sie in Essigsäure, Kohlensäureanhydrid und Bernsteinsäure.

$$6\left[C^2H^3(OH)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}\right] \quad = \quad 2CH^3-CO.OH$$

Aepfelsäure — Essigsäure

$$+ \quad 4CO^2 \quad + \quad 4\left(\begin{matrix} CH^2-CO.OH \\ | \\ CH^2-CO.OH \end{matrix}\right) \quad + \quad 2H^2O$$

Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Bernsteinsäure — Wasser

4) Die Aepfelsäure bildet zwei Reihen von Salzen (Malate), nämlich neutrale und saure. In den neutralen Salzen sind die Wasserstoffatome beider Carboxylgruppen durch Metall vertreten, bei den sauren nur das Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe.

$$(C^2H^3(OH)\begin{cases} CO.OK \\ CO.OK \end{cases} \qquad C^2H^3(OH)\begin{cases} CO.OK \\ CO.OH \end{cases}$$

Neutrales äpfelsaures Kalium — Saures äpfelsaures Kalium

Das Extractum Ferri pomatum besteht aufser Zucker und Extraktivstoffen der sauren Aepfel vorzüglich aus äpfelsaurem Eisenoxyd, dem gerbsaures, essigsaures und milchsaures Eisenoxyd beigemengt sind.

c. Zweibasische, vieratomige Säure.

Weinsäure (Dioxybernsteinsäure).

$$C^4H^6O^6 \quad = \quad C^2H^2(OH)^2\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} \quad = \quad \begin{matrix} CH(OH)-CO.OH \\ | \\ CH(OH)-CO.OH \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 150.

Die Weinsäure kommt in 4 Modifikationen vor, welche alle die gleiche chemische Struktur besitzen, nämlich die gewöhnliche oder rechtsdrehende Weinsäure, welche die Polarisationsebene nach rechts dreht, die linksdrehende Weinsäure, auch Antiweinsäure genannt, welche ein Bestandteil der Paraweinsäure ist und die Polarisationsebene nach links dreht, die Metaweinsäure, welche beim Erhitzen der Rechtsweinsäure entsteht und optisch unwirksam ist, und die Paraweinsäure, auch Traubensäure genannt, ebenfalls

optisch unwirksam, welche aus links- und rechtsdrehender Weinsäure besteht (siehe unten bei den Eigenschaften der Weinsäure Nr. 3).

Vorkommen. Die Weinsäure findet sich teils frei, teils gebunden in vielen Früchten, besonders in den Weinbeeren und Tamarinden.

Darstellung. Man neutralisiert eine Lösung von saurem weinsauren Kalium (Weinstein) mit kohlensaurem Calcium; es fällt weinsaures Calcium heraus und neutrales weinsaures Kalium ist gelöst (a). Setzt man zu dieser Lösung eine entsprechende Menge Chlorcalcium, so fällt wiederum weinsaures Calcium heraus und Chlorkalium ist in Lösung (b). Die vereinigten Niederschläge werden mit Wasser angerührt und mit Schwefelsäure versetzt. Es bildet sich unlösliches schwefelsaures Calcium und Weinsäure geht in Lösung (c), die zur Krystallisation verdampft wird.

a. $$2\left[C_2H_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right.\right] + CaCO_3 =$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) + Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) =

$$C_2H_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right\rangle Ca + C_2H_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OK\end{matrix}\right.$$

Weinsaures Calcium (Calciumtartrat) + Neutrales weinsaures Kalium (Kaliumtartrat)

$$+ CO_2 + H_2O$$

+ Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) + Wasser

b. $$C_2H_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OK\end{matrix}\right. + CaCl_2 =$$

Neutrales weinsaures Kalium (Kaliumtartrat) + Chlorcalcium (Calciumchlorid) =

$$C_2H_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right\rangle Ca + 2KCl$$

Weinsaures Calcium (Calciumtartrat) + Chlorkalium (Kaliumchlorid)

c. $$C_2H_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right\rangle Ca + H_2SO_4 =$$

Weinsaures Calcium (Calciumtartrat) + Schwefelsäure =

$$C_2H_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + CaSO_4$$

Weinsäure + Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)

Eigenschaften. 1) Die Weinsäure krystallisiert in farblosen, monoklinen Prismen. Bei 170° schmilzt sie und verwandelt sich in die isomere Metaweinsäure; bei 180° gibt sie Wasser ab und verwandelt sich in Weinsäureanhydrid (Tartrelsäure), noch stärker erhitzt wird sie vollständig zersetzt.

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. = C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + H^2O$$

Weinsäure — Weinsäureanhydrid (Tartrelsäure) — Wasser

2) Durch oxydierende Agentien, wie Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, übermangansaures Kalium wird die Weinsäure zerlegt in Wasser, Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid.

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + 3O =$$

Weinsäure — Sauerstoff

$$H^2O + 2H-CO.OH + 2CO^2$$

Wasser — Ameisensäure — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

3) Wird Weinsäure mit wenig Wasser auf 175° in einem verschlossenen Gefäfse längere Zeit erwärmt, so verwandelt sie sich in Traubensäure (Paraweinsäure), welche als eine Verbindung gleicher Moleküle rechts- und linksdrehender Weinsäure zu betrachten ist.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum tartaricum.**

1) Grofse, farblose, durchscheinende, säulenförmige, oft in Krusten zusammenhängende, luftbeständige, beim Erhitzen unter Ausstofsung eines Geruchs nach verbrennendem Zucker verkohlende Krystalle, in 0,8 Teilen Wasser und in 2,5 Teilen Weingeist löslich.

2) Die wässerige Lösung der Säure gibt mit essigsaurem Kalium einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kalium (a). Mit überschüssigem Kalkwasser entsteht ein anfangs flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag von weinsaurem Calcium (b). Derselbe löst sich in Chlorammoniumlösung und Aetznatronlauge (wenn dieselbe vollkommen kohlensäurefrei ist); aus letzterer Lösung scheidet sich das weinsaure Calcium beim Kochen gelatinös ab, beim Erkalten löst es sich wieder. Ist Traubensäure zugegen, so scheidet sich auf Zusatz von Kalkwasser traubensaures Calcium aus, das sich in Chlorammoniumlösung nicht löst.

a. $$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + CH^3-CO.OK =$$

Weinsäure — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right. + CH^3-CO.OH$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Essigsäure

b. $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ + $Ca(OH)^2$ =

Weinsäure — Calciumhydroxyd

$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.O\\CO.O\end{cases}Ca$ + $2H^2O$

Weinsaures Calcium (Calciumtartrat) — Wasser

3) Die wässerige Lösung (1 = 10) werde durch schwefelsaures Calcium nicht getrübt. Eine Trübung würde von Traubensäure (a) oder Oxalsäure (b) herrühren. Auch durch salpetersaures Baryum entstehe keine Trübung; es würde dieses Schwefelsäure oder schwefelsaures Calcium anzeigen (c). Ebenso darf keine Trübung durch oxalsaures Ammonium entstehen; bei Gegenwart von weinsaurem Calcium würde oxalsaures Calcium gefällt (d).

a. $(C^8H^{12}O^{12} + 2H^2O)$ + $CaSO^4$ =

Traubensäure — Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)

$2C^4H^4CaO^6$ + $2H^2SO^4$ + $2H^2O$

Traubensaures Calcium — Schwefelsäure — Wasser

b. $\left(\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2H^2O\right)$ + $CaSO^4$ =

Oxalsäure — Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)

$\left(\begin{matrix}CO.O\\|\\CO.O\end{matrix}Ca + H^2O\right)$ + H^2SO^4 + H^2O

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Schwefelsäure — Wasser

c. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum crudum Nr. 2 Seite 93.*

d. $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.O\\CO.O\end{cases}Ca$ + $\begin{matrix}CO.O(NH^4)\\|\\CO.O(NH^4)\end{matrix}$ + H^2O =

Weinsaures Calcium (Calciumtartrat) — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat) — Wasser

$\left(\begin{matrix}CO.O\\|\\CO.O\end{matrix}Ca + H^2O\right)$ + $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.O(NH^4)\\CO.O(NH^4)\end{cases}$

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Weinsaures Ammonium (Ammoniumtartrat)

4) In gepulvertem Zustande mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, werde sie nicht verändert, bei Gegenwart von Metallen würde die Säure dunkel gefärbt.

$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.O\\|\\CO.O\end{cases}Pb$ + H^2S =

Weinsaures Blei (Bleitartrat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

PbS + $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$

Schwefelblei (Bleisulfid) — Weinsäure

Oesterr. Pharmac. Acidum tartaricum.

(Acidum Tartari. Sal essentiale Tartari.)

Prüfung. 1) Die prismatischen oder tafelförmigen, zu Krusten zusammen-

gewachsenen Krystalle seien farblos, geruchlos, vollständig verbrennlich; sie dürfen Fliefspapier nicht befeuchten und in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung, herrührend von Metallen, verursachen.

Formel siehe bei Prüfung von Acidum tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4.

2) Auch Chlorbaryum und oxalsaures Ammonium dürfen keine Trübung veranlassen; im ersteren Falle wäre Schwefelsäure (a), im letzteren Calciumsalze zugegen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum crudum Nr. 2 Seite 93.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum tartaric. (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 d.*

Weinsaure Salze (Tartrate).

Die Weinsäure bildet neutrale und saure Salze. Bei den neutralen Salzen sind die Wasserstoffe beider Carboxylgruppen durch Metall vertreten, bei den sauren Salzen nur der Wasserstoff einer Carboxylgruppe. Auch die Wasserstoffe der beiden Hydroxyle OH lassen sich bei einigen überbasischen Salzen durch Metall vertreten.

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}$$
Neutrales weinsaures Kalium

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}$$
Saures weinsaures Kalium

$$C^2H^2(O^2Cu)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}$$
Ueberbasisch weinsaures Kupferoxyd-Kalium

Neutrales weinsaures Kalium (Dikaliumtartrat).

$$C^4H^4K^2O^6 = C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases} = \begin{array}{l}CH.OH-CO.OK\\|\\CH.OH-CO.OK\end{array}$$

Molekulargewicht = 226.

Darstellung. Man löst möglichst kalkfreien Weinstein (saures weinsaures Kalium) in heifsem Wasser und setzt soviel saures kohlensaures Kalium hinzu, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und die Lösung schwach alkalisch reagiert. Nach dem Filtrieren werde sie zur Krystallisation verdampft.

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} + KHCO^3 =$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) (188) — Saures kohlensaures Kalium (Kaliumhydrocarbonat) (100)

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases} + CO^2 + H^2O$$

Neutrales weinsaures Kalium (Dikaliumtartrat) (226) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von Kalium tartaricum.

1) Farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, die in 1,4 Teilen Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, in Weingeist nur wenig löslich sind, beim Erhitzen unter Entwicklung von Dämpfen, welche nach verbrennendem Zucker riechen, verkohlen und dann einen alkalisch reagierenden, die Flamme violett färbenden Rückstand von kohlensaurem Kalium und Kohle geben.

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OK\end{matrix}\right. = K^2CO^3 + 2C + 2H^2O + CO$$

Weinsaures Kalium (Dikaliumtartrat) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Kohlenstoff — Wasser — Kohlenoxyd

2) Die konzentrierte wässerige Lösung des Salzes gibt mit verdünnter Essigsäure einen im Ueberschusse unlöslichen, weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kalium (a). Dieser ist löslich in Salzsäure und in Natronlauge, im letzteren Falle weinsaures Kalium-Natrium bildend (b).

a. $$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OK\end{matrix}\right. + CH^3-CO.OH =$$

Weinsaures Kalium (Dikaliumtartrat) — Essigsäure

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right. + CH^3-CO.OK$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

b. $$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right. + NaOH =$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Natriumhydroxyd

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.ONa\end{matrix}\right. + H^2O$$

Weinsaures Kalium-Natrium (Kalium-Natriumtartrat) — Wasser

3) Die wässerige Lösung (1 = 20) werde durch Schwefelammonium nicht verändert. Metalle, wie Eisen, Blei, Kupfer würden eine dunkle Fällung verursachen (a). Auch durch oxalsaures Ammonium entstehe keine Trübung; bei Gegenwart von weinsaurem Calcium entstünde ein Niederschlag von oxalsaurem Calcium (b). Nach Ansäuren der Lösung mit Salzsäure soll sie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; Blei oder Kupfer würden eine dunkle Fällung hervorrufen (c). Durch salpetersaures Baryum entstehe in der angesäuerten Lösung keine Trübung, herrührend von schwefelsauren Verbindungen (d). Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung soll durch salpetersaures Silber nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Chlorverbindungen würden eine weifse Fällung von Chlorsilber erzeugen (e).

a. $$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right\rangle Fe + 2(NH^4)SH =$$

Weinsaures Eisenoxydul (Ferrotartrat) — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)

$$FeS + C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.O(NH^4)\\CO.O(NH^4)\end{matrix}\right. + H^2S$$

Schwefeleisen (Ferrosulfid) — Weinsaures Ammonium (Diammoniumtartrat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 d.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 4.*
d. *Formel siehe bei Kali caustic. fusum Nr. 5 b Seite 253.*
e. *Formel siehe ebenda Nr. 5 c.*

4) Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt das Salz kein Ammoniak; es darf daher kein Ammoniumsalz zugegen sein.

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(NH^4)\end{cases} + NaOH =$$

Weinsaures Ammonium-Kalium (Kalium-Ammoniumtartrat) — Natriumhydroxyd

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases} + NH^3 + H^2O$$

Weinsaures Kalium-Natrium (Kalium-Natriumtartrat) — Ammoniak — Wasser

Oesterr. Pharmac. Kalium tartaricum.

(Kali tartaricum neutrale. Tartras potassicus. Potassae Tartras. Tartarus tartarisatus. Tartras kalikus.)

Darstellung. 110 gr kohlensaures Kalium löse man in 400 gr Wasser, erwärme die Lösung und setze unter beständigem Umrühren 300 gr saures weinsaures Kalium hinzu. Wenn nach Austreiben der Kohlensäure die Flüssigkeit nicht alkalisch sein sollte, so setze man zur vollständigen Sättigung noch kohlensaure Kaliumlösung hinzu. Nach 24stündigem Stehen filtriere man, verdunste bei gelindem Feuer zum spez. Gew. von 1,45 und lasse an einem lauen Orte krystallisieren.

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}\right] + K^2CO^3 =$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) (2.188) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138)

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}\right] + CO^2 + H^2O$$

Neutrales weinsaures Kalium (Dikaliumtartrat) (2.226) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

Prüfung. 1) Ein sehr weifses, neutral reagierendes, in gleichem Gewichte kalten, in halbem Gewichte heifsen Wassers lösliches Pulver. Die Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden; es dürfen demnach keine Metalle zugegen sein.

Formel siehe bei Prüfung von Acidum tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4.

2) Die Lösung verhalte sich gegen Reagentien ähnlich, wie eine Auflösung von Kalium Natrio-tartaricum (siehe dieses!).

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat; Weinstein).

$$C^4H^5KO^6 = C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} = \begin{matrix}CH.OH-CO.OK\\|\\CH.OH-CO.OH\end{matrix}$$

Molekulargewicht = 188.

Vorkommen. Der Weinstein scheidet sich beim Gähren des Weines aus, da er im Safte der Trauben gelöst enthalten, und lagert sich an den Wänden der Lagerfässer, gemengt mit weinsaurem Calcium und Farbstoff des Weines, in krystallinischen Krusten ab.

Darstellung. 1) Man löst den rohen Weinstein in kochendem Wasser, klärt die Lösung mit Eiweifs, entfärbt mit Tierkohle und

dampft zur Krystallisation ab. Um den so gewonnenen gereinigten Weinstein möglichst kalk- und eisenfrei zu erhalten, digeriert man ihn fein gepulvert mit verdünnter Salzsäure, die sich mit dem weinsauren Calcium und Eisenoxyd in Chlorcalcium, Eisenchlorid und freie Weinsäure umsetzt (a). Dabei wird auch etwas Weinstein gelöst. Man wäscht sodann den Weinstein auf dem Filter aus, bis das Filtrat durch salpetersaures Silber nicht mehr getrübt wird, also keine Chlorverbindungen mehr zugegen (b).

a. $C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right\rangle Ca + \left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^3 Fe^2$

Weinsaures Calcium (Calciumtartrat) — Weinsaures Eisenoxyd (Ferritartrat)

$+ 8HCl = CaCl^2 + Fe^2Cl^6 + 4\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.\right]$

Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Chlorcalcium (Calciumchlorid) — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Weinsäure

b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri sulfurici oxydati Nr. 3 b Seite 621.*

2) Um chemisch reinen Weinstein zu erhalten, neutralisiere man eine heifse Lösung von Weinsäure mit reinem kohlensauren Kalium, wobei sich neutrales weinsaures Kalium bildet (a). Zu dieser Lösung füge man die gleiche Menge Weinsäure, in Wasser gelöst, hinzu. Nach einiger Zeit scheidet sich ein krystallinisches Pulver von saurem weinsauren Kalium ab (b).

a. $C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + K^2CO^3 =$

Weinsäure (150) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) (138)

$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OK\end{matrix}\right. + CO^2 + H^2O$

Weinsaures Kalium (Dikaliumtartrat) (226) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

b. $C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OK\end{matrix}\right. + C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. =$

Weinsaures Kalium (Dikaliumtartrat) (226) — Weinsäure (150)

$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right.\right]$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) (2 . 188)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Tartarus depuratus.**

1) Weifses krystallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes und säuerlich schmeckendes Pulver, in 192 Teilen kalten und 20 Teilen heifsen Wassers, nicht in Weingeist, wohl aber unter Aufbrausen in kohlensaurer Kaliumlösung, unter Bildung von neutralem weinsauren Kalium, löslich (a). In Natronlauge ist es als weinsaures Kalium-Natrium löslich (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Kalium tartaricum (Oesterr. Pharmac.)*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2 b.*

2) Beim Erhitzen verkohlt der Weinstein unter Verbreitung eines Geruchs von verbrennendem Zucker zu einer grauschwarzen Masse, einem Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kalium (a), die beim Behandeln mit Wasser eine alkalische Flüssigkeit liefert, welche nach der Filtration auf Zusatz von überschüssiger Weinsäure unter Aufbrausen einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kalium gibt (b), der sich in Natronlauge als weinsaures Kalium-Natrium leicht löst (c).

a. $$2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}\right] = K^2CO^3 + 5C + 5H^2O + 2CO^2$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) = Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) + Kohlenstoff + Wasser + Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $$K^2CO^3 + 2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}\right] = 2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}\right] + CO^2 + H^2O$$

Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) + Weinsäure = Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) + Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) + Wasser

c. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2 b.*

3) 5 gr des Salzes, mit 100 gr Wasser geschüttelt, geben ein Filtrat, welches nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Baryum nicht verändert werde, also keine Schwefelsäure oder schwefelsaure Verbindungen enthält (a). Auch darf die Lösung durch salpetersaures Silber höchstens schwach opalisierend getrübt werden. Salzsäure oder Chlorverbindungen würden eine weifse Trübung von Chlorsilber hervorbringen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuric. Nr. 2 Seite 93.*
b. *Formel siehe bei den Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure Nr. 4 a Seite 112.*

4) Wird Weinstein in Ammoniak gelöst, so bildet sich weinsaures Kalium-Ammonium (a). Diese Lösung soll durch Schwefelammonium nicht verändert werden. Bei Gegenwart von Eisen, Kupfer, Blei entstünde eine dunkle Fällung (b).

a. $$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} + NH^3 = C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(NH)^4\end{cases}$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) + Ammoniak = Weinsaures Kalium-Ammonium (Kalium-Ammoniumtartrat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 a.*

5) Wenn 1 gr des Salzes mit 5 gr verdünnter Essigsäure unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde hingestellt, dann mit 25 gr Wasser vermischt wird, so darf das Filtrat auf Zusatz von 8 Tropfen oxalsaurer Ammoniumlösung innerhalb 1 Minute keine Veränderung erleiden. Ist weinsaures Calcium zugegen, so löst sich dieses in Essigsäure und wird auf Zusatz von oxalsaurem Ammonium als oxalsaures Calcium gefällt.

Formel siehe bei Prüfung von Acidum tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 d.

6) Beim Erwärmen mit Natronlauge werde kein Ammoniak entwickelt.

Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4.

Oesterr. Pharmac. Kalium hydrotartaricum.

(Kali tartaricum acidum depuratum. Kali bitartaricum. Tartarus depuratus. Cremor Tartari. Tartras Lixiviae seu Potassae acidulus. Potassae Tartras acidus. Krystalli Tartari.)

Prüfung. Aus rhombischen Krystallen vereinigte Krusten, die luftbeständig, weifs, durchscheinend sind und säuerlich herb schmecken. Sie lösen sich in 240 Teilen Wasser von 10^0 und in 15 Teilen siedendem. Die wässerige Lösung darf durch Schwefelammonium nicht getrübt werden. Eisen, Kupfer, Blei würden eine dunkle Fällung erzeugen.

Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 a.

Weinsaures Kalium-Natrium (Kalium-Natriumtartrat).

$$C^4H^4KNaO^6 + 4H^2O = C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases} + 4H^2O =$$

$$\begin{matrix}CH.OH-CO.OK\\ |\\ CH.OH-CO.ONa\end{matrix} + 4H^2O$$

Molekulargewicht = 282.

Darstellung. Man neutralisiert eine heifse Lösung von saurem weinsauren Kalium mit kohlensaurem Natrium und verdampft die filtrierte Lösung zur Krystallisation.

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}\right] + (Na^2CO^3 + 10H^2O) =$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) (2.188) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (286)

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases} + 4H^2O\right] + CO^2 + 3H^2O$$

Weinsaures Kalium-Natrium (Kalium-Natriumtartrat) (2.282) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Tartarus natronatus.

Prüfung. 1) Farblose, durchsichtige Säulen, löslich in 1,4 Teilen Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, in welcher Essigsäure einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kalium erzeugt (a); derselbe ist in Salzsäure und in Natronlauge leicht löslich, indem im letzteren Falle wieder weinsaures Kalium-Natrium entsteht (b).

a. $$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases} + CH^3-CO.OH =$$

Weinsaures Kalium-Natrium (Kalium-Natriumtartrat) — Essigsäure

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} + CH^3-CO.ONa$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Essigsaures Natrium (Natriumacetat)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2 b.*

2) Im Wasserbade schmilzt das Salz zu einer farblosen Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen verliert es das Wasser und verwandelt sich unter Verbreitung des Geruchs nach verbrennendem Zucker in eine schwarze Masse, ein Gemenge von kohlensaurem Kalium und Natrium und Kohle. Beim Auslaugen des Rückstandes mit Wasser liefert es eine alkalische Flüssigkeit, die beim Verdunsten einen weifsen, die Flamme gelb färbenden Rückstand hinterläfst.

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases}\right] = K^2CO^3 + Na^2CO^3$$

Weinsaures Kalium-Natrium (Kalium-Natriumtartrat) — Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

$$+ 5C + 4H^2O + CO^2$$

Kohlenstoff — Wasser — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

3) Die wässerige Lösung (1 = 10) darf durch Schwefelammonium nicht verändert werden; eine dunkle Fällung würde Metalle (Eisen, Kupfer, Blei) anzeigen (a). Durch oxalsaures Ammonium entstehe keine Veränderung; weinsaures Calcium würde eine Fällung von oxalsaurem Calcium verursachen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaric. (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 a.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Acid. tartaric. (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 d.*

4) Obige wässerige Lösung werde nach Zusatz von Salzsäure und Entfernung des ausgeschiedenen Weinsteins (a) weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch salpetersaures Baryum verändert. Metalle, wie Kupfer, Blei, würden durch Schwefelwasserstoff dunkel gefällt (b), schwefelsaure Salze durch salpetersaures Baryum weifs (c).

a. $$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases} + HCl = C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} + NaCl$$

Weinsaures Kalium-Natrium (Kalium-Natriumtartrat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4.*
c. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b Seite 307.*

5) Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf durch salpetersaures Silber nur opalisierend getrübt werden; mehr als Spuren von Chlorverbindungen würden damit eine weifse Fällung erzeugen.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.

6) Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickle das Salz kein Ammoniak.

Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4.

Oesterr. Pharmac. Kalium Natrio-tartaricum.

(Tartarus natronatus. Kali natronato-tartaricum. Tartras Lixiviae et Sodae. Sal Seignetti. Natrokali tartaricum.)

Prüfung. 1) Die prismatischen Krystalle seien farblos, durchsichtig, in 2 Teilen kalten Wassers vollständig löslich. Die wässerige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch kohlensaures Ammonium getrübt werden; im ersteren Falle wären Metalle (a), im letzteren Calciumsalze (b) zugegen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4.*

b. $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.O\\CO.O\end{cases}Ca$ + $(NH^4)^2CO^3$ =

Weinsaures Calcium (Calciumtartrat) — Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)

$CaCO^3$ + $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.O(NH^4)\\CO.O(NH^4)\end{cases}$

Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Weinsaures Ammonium (Ammoniumtartrat)

2) Mit einer Lösung von Chlorbaryum (nach Ansäuren mit Salpetersäure) oder von salpetersaurem Silber darf die wässerige Lösung höchstens Spuren eines Niederschlages geben. Im ersteren Falle wären schwefelsaure Salze (a), im letzteren Chlorverbindungen (b) vorhanden.

a. *Formel siehe bei Prüfung von unterschwefligsaurem Natrium Nr. 3 b Seite 324.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.*

Weinsaures Antimonyl-Kalium.

(Antimonyl-Kaliumtartrat. Brechweinstein.)

$$2[C^4H^4K(SbO)O^6] + H^2O =$$

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(SbO)\end{cases}\right] + H^2O =$$

$$2\begin{bmatrix}CH.OH-CO.OK\\ |\\ CH.OH-CO.O(SbO)\end{bmatrix} + H^2O$$

Molekulargewicht = 664.

In dieser Verbindung ist das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe des sauren weinsauren Kaliums durch die einwertige sauerstoffhaltige Gruppe Antimonyl SbO vertreten.

Darstellung. 4 Teile Antimonoxyd und 5 Teile Weinstein werden mit 40 Teilen Wasser so lange im Wasserbade erhitzt, bis nahezu alles gelöst ist, worauf man filtriert und krystallisieren läfst.

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}\right] + Sb^2O^3 =$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) (2 . 188) — Antimonoxyd (288)

$$\left(2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(SbO)\end{cases}\right] + H^2O\right)$$

Weinsaures Antimonyl-Kalium (Antimonyl-Kaliumtartrat) (664)

Eigenschaften. 1) Das weinsaure Antimonyl-Kalium bildet durchsichtige, leicht verwitternde Oktaeder, die bei 100° alles Krystallwasser verlieren. Es löst sich in Wasser, nicht in Weingeist. Kalium-

und Natriumhydroxyd scheiden aus der wässerigen Lösung Antimonoxyd aus (a), das sich in überschüssigem Alkali als Antimonoxyd-Kalium oder -Natrium auflöst (b).

a. $$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(SbO)\end{matrix}\right.\right] + 2NaOH =$$

Weinsaures Antimonyl-Kalium (Antimonyl-Kaliumtartrat) — Natriumhydroxyd

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.ONa\end{matrix}\right.\right] + Sb^2O^3 + H^2O$$

Weinsaures Kalium-Natrium (Kalium-Natriumtartrat) — Antimonoxyd — Wasser

b. $$Sb^2O^3 + 2NaOH = 2NaSbO^2 + H^2O$$

Antimonoxyd — Natriumhydroxyd — Antimonoxyd-Natrium — Wasser

2) Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung des weinsauren Antimonyl-Kaliums einen weifsen Niederschlag von weinsaurem Antimonyl-Silber, essigsaures Blei einen solchen von weinsaurem Antimonyl-Blei, Kalkwasser (Calciumhydroxydlösung) einen solchen von weinsaurem Antimonyl-Calcium.

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(SbO)\end{matrix}\right.\right] + Ca(OH)^2 =$$

Weinsaures Antimonyl-Kalium (Antimonyl-Kaliumtartrat) — Calciumhydroxyd

$$\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O(SbO)\end{matrix}\right.\right]^2Ca + 2KOH$$

Weinsaures Antimonyl-Calcium (Antimonyl-Calciumtartrat) — Kaliumhydroxyd

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von Tartarus stibiatus.

1) Weifse Krystalle oder krystallinisches Pulver, allmählich verwitternd, in 17 Teilen kalten und 3 Teilen siedenden Wassers löslich, unlöslich in Weingeist, beim Erhitzen verkohlend. Die wässerige, schwach sauer reagierende Lösung von widerlichem, süfslichem Geschmacke gibt mit Kalkwasser einen weifsen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von weinsaurem Antimonyl-Calcium (a). Mit Schwefelwasserstoffwasser entsteht nach dem Ansäuren mit Salzsäure ein rotbrauner Niederschlag von Schwefelantimon (b). Der sich bildende Weinstein bleibt in der sauren Flüssigkeit gelöst.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des weinsauren Antimonyl-Kaliums Nr. 2.*

b. $$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(SbO)\end{matrix}\right.\right] + 3H^2S =$$

Weinsaures Antimonyl-Kalium (Antimonyl-Kaliumtartrat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

$$Sb^2S^3 + 2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right.\right] + 2H^2O$$

Schwefelantimon (Antimonsulfid) — Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Wasser

2) Die ohne Erwärmung bereitete Lösung von 0,5 gr Brechweinstein in 10 gr Salzsäure mit 2 Tropfen frisch gesättigten Schwefelwasserstoffwassers versetzt, werde selbst nach 4 stündigem Stehen weder gelb gefärbt noch gefällt.

Enthielt das zur Darstellung von Brechweinstein verwendete Antimonoxyd Arsen, so löst sich dieses, mit Weinstein und Wasser digeriert, unter Bildung von weinsaurem Arsenyl-Kalium (a), eine Verbindung, in welcher das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe des sauren weinsauren Kaliums durch das einwertige Radical Arsenyl As O vertreten ist. Schwefelwasserstoff fällt aus dieser Lösung Schwefelarsen (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Arsenigsäure-anhydrid}}{As^2O^3} + 2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right.\right]_{\text{Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)}} =$$

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(AsO)\end{matrix}\right.\right]_{\text{Weinsaures Arsenyl-Kalium (Arsenyl-Kaliumtartrat)}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\text{b.}\quad 2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(AsO)\end{matrix}\right.\right]_{\text{Weinsaures Arsenyl-Kalium (Arsenyl-Kaliumtartrat)}} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)}}{3H^2S} =$$

$$\underset{\text{Schwefelarsen (Arsensulfür)}}{As^2S^3} + 2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right.\right]_{\text{Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)}} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Oesterr. Pharmac. Kalium Stibio-tartaricum.

(Tartarus emeticus. Tartarus stibiatus. Tartras Lixiviae stibiatus. Tartras Lixiviae et Antimonii.)

Prüfung. 1) Es sei ein sehr weifses, anfangs süfslich, dann scharf metallisch schmeckendes Pulver, das sich in 15 Teilen kalten, in 2 Teilen kochenden Wassers ohne Rückstand lösen soll.

2) Zur Prüfung auf Arsen löst man den Brechweinstein in Wasser und versetzt mit verdünnter Salzsäure. Es scheidet sich Antimonoxychlorür (Algarothpulver) aus und saures weinsaures Kalium bleibt in der sauren Flüssigkeit gelöst (a). Enthält das Präparat Arsen als weinsaures Arsenyl-Kalium und bringt man die Lösung nach Entfernung des Antimonoxychlorürs im Marshschen Apparat mit Zink und Schwefelsäure zusammen, so entwickelt sich Arsenwasserstoff und saures weinsaures Kalium nebst schwefelsaurem Zink geht in Lösung (b). Leitet man das Gas in eine Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich Silber ab und in der Flüssigkeit ist arsenige Säure und Salpetersäure gelöst (c). Neutralisiert man das Filtrat mit Ammoniak, so erhält man einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber (d).

$$\text{a.}\quad C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(SbO)\end{matrix}\right._{\text{Weinsaures Antimonyl-Kalium (Antimonyl-Kaliumtartrat)}} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{HCl} = C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right._{\text{Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)}} + \underset{\text{Antimonoxychlorür (Antimonylchlorid)}}{SbOCl}$$

$$\text{b.}\quad C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(AsO)\end{matrix}\right._{\text{Weinsaures Arsenyl-Kalium (Arsenyl-Kaliumtartrat)}} + \underset{\text{Zink}}{3Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H^2SO^4} =$$

$$\underset{\text{Arsenwasserstoff (Wasserstoffarsenid)}}{H^3As} + \underset{\text{Schwefelsaures Zink (Zinksulfat)}}{3ZnSO^4} + C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right._{\text{Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

c. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Arsenwasserstoffs Nr. 4 a Seite 173.*
d. *Formel siehe ebenda Nr. 3 d Seite 172.*

Weinsaures Boryl-Kalium (Borsäure-Weinstein).

$$C^4H^4K(BO)O^6 \quad = \quad C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(BO)\end{cases}$$

Darstellung. 1 Teil Borsäure und 2 Teile Weinstein löse man in kochendem Wasser, konzentriere die Lösung und fälle mit Weingeist. Die ausgeschiedene Masse löse man nochmals in Wasser und fälle wiederum mit Weingeist, worauf man sie im Wasserbade trocknet. In dieser Verbindung ist der Wasserstoff der Carboxylgruppe des sauren weinsauren Kaliums durch das einwertige Radical Boryl B O vertreten.

$$\underset{\text{Borsäure}}{H^3BO^3} \quad + \quad \underset{\text{Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)}}{C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}} \quad =$$

$$\underset{\text{Weinsaures Boryl-Kalium (Boryl-Kaliumtartrat)}}{C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(BO)\end{cases}} \quad + \quad \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Deutsche Pharmac. Tartarus boraxatus (Borax-Weinstein).

Darstellung. 2 Teile Borax und 5 Teile Weinstein werden mit 20 Teilen Wasser im Dampfbade unter öfterem Umrühren stehen gelassen, bis sich der Weinstein völlig gelöst, worauf man filtriert und das Filtrat bei gelinder Wärme zur Trockne bringt. Der Borax-Weinstein ist keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von weinsaurem Kalium-Natrium und weinsaurem Boryl-Kalium und entspricht der Formel:

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases} + C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(BO)\end{cases}$$

Prüfung. 1) Weifses, an der Luft feucht werdendes, sauer schmeckendes und reagierendes, in gleich viel Wasser lösliches, amorphes Pulver. Die Lösung wird durch verdünnte Essigsäure und durch kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, durch Weinsäure nach einiger Zeit krystallinisch gefällt, indem sich saures weinsaures Kalium bildet, entstanden aus dem im Präparate enthaltenen weinsauren Kalium-Natrium.

$$\underset{\text{Weinsaures Kalium-Natrium (Kalium-Natriumtartrat)}}{2\left[C^3H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases}\right]} \quad + \quad \underset{\text{Weinsäure}}{C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} \quad =$$

$$\underset{\text{Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)}}{2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}\right]} \quad + \quad \underset{\text{Weinsaures Natrium (Dinatriumtartrat)}}{C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.ONa\\CO.ONa\end{cases}}$$

2) Das Salz, mit etwas Schwefelsäure befeuchtet, erteilt der Weingeistflamme eine grüne Färbung, von Borsäure herrührend. Beim Erhitzen bläht es sich unter Entwicklung von Dämpfen, welche nach verbrennendem Zucker riechen, auf und hinterläfst einen verkohlten alkalischen Rückstand, vorzüglich aus kohlensaurem Kalium bestehend.

3) Die wässerige Lösung ($1 = 10$) werde durch Schwefelammonium nicht verändert. Eine dunkle Trübung würde Eisen, Blei oder Kupfer anzeigen.

Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaricum (Deutsche Pharm.) Nr. 3 a.

4) Die wässerige Lösung entwickle mit Kalilauge erwärmt kein Ammoniak; es darf keine Ammoniumverbindung zugegen sein.

Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 4.

5) Sie werde durch oxalsaures Ammonium nicht gefällt; eine weifse Fällung würde Kalk anzeigen (a). Auch werde sie nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure durch salpetersaures Baryum nicht gefällt; schwefelsaure Verbindungen würden einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum erzeugen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum tartaric. (Deutsche Pharmac.) Nr. 3 d.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b Seite 307.*

6) Die mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung werde durch salpetersaures Silber höchstens schwach opalisierend getrübt. Chlorverbindungen würden einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringen.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.

Weinsaures Ferryl-Kalium (Eisenweinstein).

$$C^4H^4K(FeO)O^6 = C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(FeO)\end{matrix}\right.$$

In dieser Verbindung ist das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe des sauren weinsauren Kaliums durch das einwertige Radical Ferryl FeO vertreten.

Darstellung. 1) Frisch gefälltes Eisenhydroxyd digeriere man mit reinem Weinstein (saurem weinsauren Kalium) bei einer 50^0 nicht übersteigenden Temperatur, bis das Eisenhydroxyd fast völlig gelöst ist, worauf man filtriert und bei niedriger Temperatur zur Trockne verdampft.

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right.\right] + Fe^2(OH)^6 =$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Eisenhydroxyd

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(FeO)\end{matrix}\right.\right] + 4H^2O$$

Weinsaures Ferryl-Kalium (Ferryl-Kaliumtartrat) — Wasser

2) Der rohe Eisenweinstein (Tartarus ferratus) wird dargestellt, indem man Eisenfeile und rohen Weinstein mit Wasser zu einem Brei anrührt und so lange digeriert, bis die Masse schwarz geworden und eine Probe derselben sich gröfstenteils in Wasser löst, worauf man zur Trockne verdampft. Es bildet sich zuerst weifses, schwer lösliches weinsaures Eisenoxydul-Kalium (a), das sich an der Luft in schwarzes, leicht lösliches weinsaures Ferryl-Kalium (b) verwandelt. Der rohe Eisenweinstein besteht zum gröfsten Teil aus letzterem Salze, enthält aber auch noch weinsaures Eisenoxydul-Kalium, Eisenoxyduloxyd, metallisches Eisen, basisch weinsaures Eisenoxyd und weinsaures Calcium, letzteres aus dem rohen Weinstein.

a. $2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right.\right] + Fe =$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Eisen

$\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2 Fe + H^2$

Weinsaures Eisenoxydul-Kalium (Kalium-Ferrotartrat) — Wasserstoff

b. $\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2 Fe + O^2 + Fe =$

Weinsaures Eisenoxydul-Kalium (Kalium-Ferrotartrat) — Sauerstoff — Eisen

$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(FeO)\end{matrix}\right.\right]$

Weinsaures Ferryl-Kalium (Ferryl-Kaliumtartrat)

Oesterr. Pharmac. Kalium ferro-tartaricum.

(Kali ferro-tartaricum. Tartras ferrico-potassicus. Tartarus martiatus. Tartras Lixiviae et Ferri.)

Darstellung. 150 gr krystallisiertes Eisenchlorid löse man in 1500 gr gemeinen Wassers und mische die zur Fällung nötige Menge (etwa 300 gr) Ammoniak hinzu. Es scheidet sich Eisenhydroxyd aus (a). Den gut ausgewaschenen Niederschlag menge man mit 100 gr gepulvertem sauren weinsauren Kalium und der nötigen Menge Wasser, digeriere 2 Stunden bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur, filtriere die erhaltene Lösung, welche weinsaures Ferryl-Kalium enthält (b), verteile sie in dünnen Schichten auf Porzellanteller und bringe bei 40 bis 50° zur Trockne.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Liquor Ferri oxychlorati a Seite 602.*

b. *Formel siehe bei Darstellung von weinsaurem Ferryl-Kalium Nr. 1.*

Prüfung. 1) Es stellt glänzende, krystallinische Schuppen von nahe schwarzer Farbe dar, die bei durchfallendem Lichte tief rot erscheinen, wenig tintenhaft schmecken, in Weingeist unlöslich sind, in kaltem Wasser sich lösen, in heifsem zersetzt werden, indem sich Eisenhydroxyd ausscheidet.

$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(FeO)\end{matrix}\right.\right] + 4H^2O =$

Weinsaures Ferryl-Kalium (Ferryl-Kaliumtartrat) — Wasser

$Fe^2(OH)^6 + 2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right.\right]$

Eisenhydroxyd — Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat)

2) Die wässerige Lösung darf sich auf Zusatz von Natriumhydroxyd erst beim Kochen trüben. Erfolgt schon in der Kälte ein Niederschlag von Eisenhydroxyd, so ist weinsaures Eisenoxyd oder ein anderes Eisensalz vorhanden.

$\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^3 Fe^2 + 6NaOH =$

Weinsaures Eisenoxyd (Ferritartrat) — Natriumhydroxyd

$Fe^2(OH)^6 + 3\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.ONa\\CO.ONa\end{matrix}\right.\right]$

Eisenhydroxyd — Weinsaures Natrium (Dinatriumtartrat)

Weinsaures Kupfer (Kupfertartrat).

$$C^4H^4CuO^6 + 3H^2O = C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right\rangle Cu + 3H^2O$$

Darstellung. Versetzt man eine Lösung von weinsaurem Kalium mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer, so scheidet sich ein bläulichgrüner Niederschlag von weinsaurem Kupfer aus.

$$\underset{\text{Weinsaures Kalium (Dikaliumtartrat)}}{C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat)}}{(CuSO^4 + 5H^2O)} =$$

$$\underset{\text{Weinsaures Kupfer (Kupfertartrat)}}{\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right\rangle Cu + 3H^2O\right]} + \underset{\text{Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Eigenschaften. Das weinsaure Kupfer löst sich in Kali- und Natronlauge auf unter Bildung eines überbasischen Salzes des weinsauren Kupfer-Alkalis (a). Das überbasisch weinsaure Kupfer-Natrium ist der Hauptbestandteil der Fehlingschen Flüssigkeit. Wird diese Flüssigkeit mit Traubenzucker erhitzt, so scheidet sich rotes Kupferoxydul aus (b).

a. $$\underset{\text{Weinsaures Kupfer (Kupfertartrat)}}{\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right\rangle Cu + 3H^2O\right]} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} =$$

$$\underset{\text{Ueberbasisch weinsaures Kupfer-Natrium}}{C^2H^2(O^2Cu)\left\{\begin{matrix}CO.ONa\\CO.ONa\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O}$$

b. *Formel siehe bei Prüfung von Ferrum lacticum Nr. 5 e Seite 815.*

d. Dreibasische, vieratomige Säure.

Citronensäure.

$$C^6H^8O^7 + H^2O = C^3H^4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + H^2O$$

Molekulargewicht = 210.

Vorkommen. Die Citronensäure findet sich im freien Zustande vorzüglich im Safte der Citronen, der Preisselbeeren, Johannisbeeren, Pomeranzen und in anderen sauren Früchten. Oft ist sie auch von Weinsäure und Aepfelsäure begleitet.

Darstellung. Man sättigt den geklärten Saft unreifer Citronen mit kohlensaurem Calcium oder Kalkmilch und erhält einen krystallinischen Niederschlag von citronensaurem Calcium (a). Dieser wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Es bildet sich unlösliches schwefelsaures Calcium und Citronensäure geht in Lösung, die zur Krystallisation gebracht wird (b).

a. $2[C^3H^4(OH).(CO.OH)^3]$ (Citronensäure) $+$ $3Ca(OH)^2$ (Calciumhydroxyd) $=$
$([C^3H^4(OH).(CO.O)^3]^2Ca^3 + 4H^2O)$ (Citronensaures Calcium (Calciumcitrat)) $+$ $2H^2O$ (Wasser)

b. $([C^3H^4(OH).(CO.O)^3]^2Ca^3 + 4H^2O)$ (Citronensaures Calcium (Calciumcitrat)) $+$ $3H^2SO^4$ (Schwefelsäure) $=$
$2[C^3H^4(OH).(CO.OH)^3 + H^2O]$ (Citronensäure) $+$ $3CaSO^4$ (Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)) $+$ $2H^2O$ (Wasser)

Eigenschaften. 1) Wird die Citronensäure auf 175° erhitzt, so verwandelt sie sich unter Wasserabgabe in die dreibasische Aconitsäure (a), bei stärkerer Erhitzung unter Kohlensäureentwicklung in Itaconsäure und die ihr isomere Citraconsäure (b) und hierauf unter Wasserabgabe in deren Anhydride (c). Bei stärkerem Erhitzen an der Luft verkohlt sie unter Entwicklung eines brenzlichen Geruches.

a. $[C^3H^4(OH).(CO.OH)^3 + H^2O]$ (Citronensäure) $=$ $C^3H^3.(CO.OH)^3$ (Aconitsäure) $+ 2H^2O$ (Wasser)

b. $C^3H^3(CO.OH)^3$ (Aconitsäure) $=$ $C^3H^4(CO.OH)^2$ (Itaconsäure) $+$ CO^2 (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd))

c. $C^3H^4(CO.OH)^2$ (Itaconsäure) $=$ $C^3H^4\left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$ (Itaconsäureanhydrid) $+$ H^2O (Wasser)

2) Mit Aetzkali zusammengeschmolzen entsteht oxalsaures und essigsaures Kalium.

$[C^3H^4(OH).(CO.OH)^3 + H^2O]$ (Citronensäure) $+$ $4KOH$ (Kaliumhydroxyd) $=$
$\begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix}$ (Oxalsaures Kalium (Kaliumoxalat)) $+$ $2(CH^3-CO.OK)$ (Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)) $+$ $4H^2O$ (Wasser)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum citricum.**

1) Grofse, farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, welche bei geringer Wärme verwittern, bei ungefähr 165° schmelzen und beim Glühen verkohlen. 1 Teil der Säure bedarf zur Lösung 0,54 Teile Wasser, 1 Teil Weingeist und etwa 50 Teile Aether.

2) Die wässerige Lösung bleibt beim Vermischen mit überschüssigem Kalkwasser klar, läfst aber beim Erhitzen einen weifsen Niederschlag von citronensaurem Calcium fallen, welcher beim Erkalten fast völlig wieder verschwindet, indem er in kaltem Wasser leichter löslich ist als in warmem.

Formel siehe bei Darstellung von Citronensäure a.

3) Die wässerige Lösung (1 = 10) werde weder durch salpetersaures Baryum, noch durch oxalsaures Ammonium mehr als schwach opalisierend getrübt. Eine stärkere Trübung würde im ersteren Falle Schwefelsäure (a), im letzteren Falle citronensaures Calcium anzeigen (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum sulfuricum Nr. 2 Seite 93.*

b. $$\left([C^3H^4(OH).(CO.O)^3]^2Ca^3 + 4H^2O\right) + 3\begin{matrix}CO.O(NH^4)\\|\\CO.O(NH^4)\end{matrix} =$$

Citronensaures Calcium (Calciumcitrat) — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat)

$$2\left(C^3H^4(OH).[CO.O(NH^4)]^3\right) + 3\left(\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\!\!>Ca + H^2O\right) + H^2O$$

Citronensaures Ammonium (Ammoniumcitrat) — Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Wasser

4) In gepulvertem Zustande mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, werde sie nicht verändert. Eine dunkle Färbung würde Blei anzeigen. (Bei dieser Probe werden erhebliche Mengen von Blei nicht angezeigt. Besser ist die Säure in Wasser zu lösen, nahezu mit Ammoniak zu neutralisieren und mit dem doppelten Volumen Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen, womit keine dunkle Färbung entstehen darf.)

$$[C^3H^4(OH).(CO.O)^3]^2Pb^3 + 3H^2S = 3PbS + 2[C^3H^4(OH).(CO.OH)^3]$$

Citronensaures Blei (Bleicitrat) — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Citronensäure

5) Beim Versetzen einer weingeistigen essigsauren Kaliumlösung mit einer wässerigen Lösung der Säure (1 = 3) entstehe kein weifser krystallinischer Niederschlag. Bei Gegenwart von Weinsäure scheidet sich saures weinsaures Kalium aus.

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + CH^3-CO.OK =$$

Weinsäure — Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} + CH^3-CO.OH$$

Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Essigsäure

Oesterr. Pharmac. **Acidum citricum.**

(Acidum Citri.)

Prüfung. 1) Die prismatischen, farblosen, luftbeständigen Krystalle zerfallen in gelinder Wärme, schmelzen bei gesteigerter Temperatur und werden dann zersetzt. Sie lösen sich in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, aber auch in Aether und Alkohol.

2) Die wässerige Lösung scheidet, wenn sie mit Kalkwasser übersättigt und zum Sieden erhitzt wird, einen Niederschlag von citronensaurem Calcium ab (a),

der während des Erkaltens sich wieder vollständig löst. Findet keine vollständige Lösung statt, so ist Weinsäure vorhanden und der Niederschlag enthält auch weinsaures Calcium (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung der Citronensäure a.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum tartaric. (Deutsche Pharm.) Nr. 2 b Seite 820.*

3) In Wasser gelöst darf sie weder mit Chlorbaryum, noch mit oxalsaurem Ammonium, noch mit Schwefelwasserstoffwasser einen Niederschlag geben. Chlorbaryum würde Schwefelsäure (a), oxalsaures Ammonium Calciumsalze (b) und Schwefelwasserstoff Metalle (c) anzeigen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum nitricum concentratum Nr. 2 a Seite 62.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Acidum citricum (Deutsche Pharm.) Nr. 3 b.*

c. *Formel siehe ebenda Nr. 4.*

4) Beim Glühen muſs sie sich vollkommen verflüchtigen; die entwickelten Dämpfe dürfen nicht den Geruch nach verbranntem Zucker verbreiten, was Weinsäure anzeigen würde.

Citronensaure Salze (Citrate).

Die Citronensäure bildet 3 Reihen von Salzen, je nachdem 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome der Carboxylgruppen durch Metalle ersetzt sind. Wird die Citronensäure mit Basen neutralisiert oder die Lösung eines citronensauren Salzes der Alkalimetalle mit der Lösung eines Metallsalzes versetzt, so entstehen dreibasische Salze. Werden die Lösungen letzterer Salze mit Citronensäure versetzt und verdampft, so erhält man zwei- oder einbasisch citronensaure Salze.

$$C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\\CO.OK\end{cases}\quad C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\\CO.OH\end{cases}\quad C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\\CO.OH\end{cases}$$

Dreibasisch citronensaures Kalium — Zweibasisch citronensaures Kalium — Einbasisch citronensaures Kalium

Citronensaures Magnesium (Magnesiumcitrat).

$$(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + 14H^2O = [C^3H^4(OH).(CO.O)^3]^2Mg^3 + 14H^2O.$$

Darstellung. Man neutralisiert eine erwärmte Lösung von Citronensäure mit gebrannter Magnesia (Magnesiumoxyd) oder mit basisch kohlensaurem Magnesium und verdunstet die Lösung bei niedriger Temperatur zur Krystallisation.

$$\underset{\text{Citronensäure}}{10[C^3H^4(OH).(CO.OH)^3 + H^2O]} + \underset{\text{Basisch kohlensaures Magnesium (Basisches Magnesiumcarbonat)}}{3(4MgCO^3.Mg(OH)^2.6H^2O)}$$

$$+ \underset{\text{Wasser}}{24H^2O} = \underset{\text{Citronensaures Magnesium (Magnesiumcitrat)}}{5([C^3H^4(OH).(CO.O)^3]^2Mg^3 + 14H^2O)} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{12CO^2}$$

Eigenschaften. Das citronensaure Magnesium stellt ein weiſses krystallinisches Pulver dar, das sich nur langsam in Wasser

löst. Durch Zusatz von Citronensäure oder eines citronensauren Alkalisalzes wird es leichter löslich, indem sich in ersterem Falle zwei- oder einbasisch citronensaures Magnesium, in letzterem ein Doppelsalz bildet.

Deutsche Pharmac. Magnesium citricum effervescens.

Das Präparat stellt ein Gemenge von citronensaurem Magnesium, saurem kohlensauren Natrium, Citronensäure und Zucker dar. Es enthält gegen 20 Proz. citronensaures Magnesium.

Prüfung. Es sei weifs und löse sich in Wasser langsam unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und Bildung von citronensaurem Natrium, das sich mit dem citronensauren Magnesium zu einem löslichen Doppelsalz verbindet.

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C^3H^4(OH).(CO.OH)^3} + \underset{\substack{\text{Saures kohlensaures}\\\text{Natrium}\\\text{(Natriumhydrocarbonat)}}}{3NaHCO^3} =$$

$$\underset{\substack{\text{Citronensaures Natrium}\\\text{(Natriumcitrat)}}}{C^3H^4(OH).(CO.ONa)^3} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{3CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Oesterr. Pharmac. Magnesium citricum.

Darstellung. 5 gr Magnesiumoxyd und 20 gr gepulverte Citronensäure menge man sehr gut und reibe mit 3 gr Wasser zu einem Brei an, der im Wasserbade nach wenigen Minuten anquillt und dann sogleich erhärtet.

$$2\underset{\substack{\text{Citronensäure}\\(210)}}{[C^3H^4(OH).(CO.OH)^3 + H^2O]} + \underset{\substack{\text{Magnesiumoxyd}\\(3.40)}}{3MgO} =$$

$$\underset{\substack{\text{Citronensaures Magnesium}\\\text{(Magnesiumcitrat)}}}{[C^3H^4(OH).(CO.O)^3]^2Mg^3} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O}$$

Prüfung. Es sei ein weifses Pulver von säuerlichem Geschmack, in kaltem Wasser nach kurzer Zeit vollständig löslich. Zur Bildung des dreibasisch citronensauren Magnesiums sind auf 120 Teile Magnesiumoxyd 210 Teile Citronensäure nötig. Zur Neutralisation von 5 gr Magnesiumoxyd wären demnach 8,7 gr Citronensäure nötig. Die Pharmacopoe läfst aber 20 gr Citronensäure anwenden. Das Präparat enthält daher saures citronensaures Magnesium.

Citronensaures Eisenoxyd (Ferricitrat).

$$(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + 6H^2O = [C^3H^4(OH)(CO.O)^3]^2Fe^2 + 6H^2O.$$

Darstellung. Frisch gefälltes Eisenhydroxyd digeriere man mit einer Lösung von Citronensäure bei 50 bis 60°, bis dasselbe gelöst, worauf man bei niedriger Temperatur eindampft und in dünnen Schichten auf Glas austrocknet.

$$2[C^3H^4(OH)(CO.OH)^3 + H^2O] + Fe^2(OH)^6 =$$

Citronensäure — Eisenhydroxyd

$$([C^3H^4(OH)(CO.O)^3]^2Fe^2 + 6H^2O) + 2H^2O$$

Citronensaures Eisenoxyd (Ferricitrat) — Wasser.

VIII. Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren.

Alkohol und Säuren verbinden sich mit einander, indem der durch Metall vertretbare Wasserstoff der Säure ganz oder teilweise durch Alkoholradicale vertreten und Wasser gebildet wird. Werden sämtliche vertretbare Wasserstoffatome der Säure durch Alkoholradicale vertreten, so entsteht ein zusammengesetzter Aether oder Ester, wird jedoch nur ein Teil der Wasserstoffatome vertreten, so erhält man eine Aethersäure oder einen sauren Ester, z. B.:

$$(C^2H^5)^2SO^4 \qquad (C^2H^5)HSO^4$$

Schwefelsäure-Aethyläther — Aethylschwefelsäure

Salpetrigsäure-Aethyläther (Aethylnitrit).

$$C^2H^5.O.NO = CH^3-CH^2-O.NO.$$

Darstellung. Man destilliert Aethylalkohol mit salpetrigsaurem Kalium und Schwefelsäure. Die Schwefelsäure macht die salpetrige Säure frei, die sich mit dem Aethylalkohol zu Salpetrigsäure-Aethyläther und Wasser verbindet.

$$2(C^2H^5.OH) + 2KO.NO + H^2SO^4 =$$

Aethylalkohol — Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit) — Schwefelsäure

$$2C^2H^5.O.NO + K^2SO^4 + 2H^2O$$

Salpetrigsäure-Aethyläther (Aethylnitrit) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Spiritus aetheris nitrosi.

Darstellung. 48 Teile Weingeist und 12 Teile Salpetersäure destilliere man nach 12stündigem Stehen, bis 40 Teile übergegangen. Anfangs geht fast reiner Alkohol über; erst gegen Ende wird ein Teil des Alkohols durch die Salpetersäure zu Aldehyd (a) und Essigsäure (b) oxydiert und die dabei sich bildende salpetrige Säure verbindet sich mit einem andern Teil Alkohol zu Salpetrigsäure-Aethyläther und Wasser (c). Das sauer reagierende Destillat

neutralisiere man zur Abstumpfung der Essigsäure mit gebrannter **Magnesia** (d) und rektifiziere nach 24 Stunden aus dem Wasserbade.

a. $C^2H^5.OH + OH.NO^2 = CH^3-COH + OH.NO + H^2O$
Aethylalkohol, Salpetersäure, Aldehyd, Salpetrige Säure, Wasser

b. $CH^3-COH + OH.NO^2 = CH^3-CO.OH + OH.NO$
Aldehyd, Salpetersäure, Essigsäure, Salpetrige Säure

c. $C^2H^5.OH + OH.NO = C^2H^5.O.NO + H^2O$
Aethylalkohol, Salpetrige Säure, Salpetrigsäure-Aethyläther (Aethylnitrit), Wasser

d. $MgO + 2CH^3-CO.OH = (CH^3-CO.O)^2Mg + H^2O$
Magnesiumoxyd, Essigsäure, Essigsaures Magnesium (Magnesiumacetat), Wasser

Prüfung. 1) Klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruche, süfslichem, brennendem Geschmacke, völlig flüchtig, mit Wasser klar mischbar. Spez. Gew. 0,840 bis 0,850.

2) Beim Vermischen mit einer frisch bereiteten, konzentrierten Auflösung von Eisenchlorür entsteht eine schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit, herrührend von der Einwirkung einer kleinen Menge freigewordener salpetriger Säure auf das Eisenchlorür.

3) 10 gr dürfen nach Zusatz von 3 Tropfen Normalkalilösung keine saure Reaktion zeigen. Etwa vorhandene geringe Menge Essigsäure wird durch das Aetzkali neutralisiert unter Bildung von essigsaurem Kalium.

Formel siehe bei Prüfung von Acid. aceticum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2 Seite 773.

4) Das Präparat mufs über einigen Krystallen von weinsaurem Kalium aufbewahrt werden. Es verhindert dieses das Sauerwerden, indem die durch den Sauerstoff der Luft aus dem Aldehyd entstehende Essigsäure sich mit dem weinsauren Kalium umsetzt in essigsaures Kalium und saures weinsaures Kalium.

Formel siehe bei Prüfung von Kalium tartaricum (Deutsche Pharmac.) Nr. 2 a Seite 822.

Salpetrigsäure-Amyläther (Amylnitrit).

$C^5H^{11}.O.NO.$

Darstellung. Man leitet salpetrige Säure in Amylalkohol unter Erwärmen; es bildet sich Salpetrigsäure-Amyläther (a), der bei 96 bis 100° überdestilliert, und geringe Mengen von Baldriansäure (b) und Baldriansäure-Amyläther (c) sind im Rückstand. Zur Befreiung des Destillats von freier Säure wird dasselbe mit gebrannter Magnesia behandelt, durch Chlorcalcium entwässert und aus dem Wasserbade rektifiziert.

a. $C^5H^{11}.OH + OH.NO = C^5H^{11}.O.NO + H^2O$
Amylalkohol, Salpetrige Säure, Salpetrigsäure-Amyläther, Wasser

b. $C^5H^{11}.OH + 4OH.NO =$
Amylalkohol, Salpetrige Säure

$C^4H^9-CO.OH + 3H^2O + 4NO$
Baldriansäure, Wasser, Stickoxyd

c. $2(C^5H^{11}.OH)$ + $4OH.NO$ =
Amylalkohol — Salpetrige Säure

$C^4H^9-CO.OC^5H^{11}$ + $4H^2O$ + $4NO$
Baldriansäure-Amyläther — Wasser — Stickoxyd.

Deutsche Pharmac. Amylium nitrosum.

Prüfung. 1) Klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruche, von brennendem, gewürzhaftem Geschmacke, kaum löslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether mischbar, bei 97 bis 99° siedend, angezündet mit gelber, leuchtender und russender Flamme verbrennend.

2) 10 ccm des Präparats dürfen die alkalische Reaktion von 2 ccm einer Mischung aus 1 Teil Ammoniak und 9 Teilen Wasser nicht aufheben. Durch Einwirkung von Licht und Luft erleidet das Präparat eine teilweise Zersetzung, indem sich Salpetersäure, Valeraldehyd, Baldriansäure und Baldriansäure-Amyläther bildet, wodurch es eine saure Reaktion annimmt. Eine geringe Menge freier Säure ist gestattet.

$4C^5H^{11}.O.NO$ + $9O$ = $4HNO^3$ +
Salpetrigsäure-Amyläther — Sauerstoff — Salpetersäure

C^4H^9-COH + $C^4H^9-CO.OH$ + $C^4H^9-CO.O.C^5H^{11}$
Valeraldehyd — Baldriansäure — Valeriansäure-Amyläther

3) Mit dem 3fachen Volumen einer Mischung aus gleichen Teilen Ammoniak und absoluten Weingeistes, nach Zusatz von etwas salpetersaurem Silber gelinde erwärmt, darf Salpetrigsäure-Amyläther keine Bräunung oder Schwärzung hervorrufen. Hat das Präparat eine teilweise Zersetzung erlitten und ist Valeraldehyd zugegen (siehe Nr. 2), so wird dasselbe aus ammoniakalischer salpetersaurer Silberlösung metallisches Silber ausscheiden unter Bildung von Baldriansäure.

C^4H^9-COH + $2AgNO^3$ + $2NH^3$ + H^2O =
Valeraldehyd — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Ammoniak — Wasser

$C^4H^9-CO.OH$ + Ag^2 + $2(NH^4)NO^3$
Baldriansäure — Silber — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

4) Das Präparat mufs vor Licht geschützt über einigen Krystallen von weinsaurem Kalium aufbewahrt werden. Letzteres bindet etwa sich bildende freie Säure (Salpetersäure, Baldriansäure siehe Nr. 2) unter Bildung von saurem weinsauren Kalium.

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases} + HNO^3 =$$
Weinsaures Kalium (Kaliumtartrat) — Salpetersäure

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} + KNO^3$$
Saures weinsaures Kalium (Kaliumhydrotartrat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

Aethylschwefelsäure.

$C^2H^5.HSO^4$.

Darstellung. Vermischt man gleiche Volumen Aethylalkohol und Schwefelsäure und läfst das Gemisch einige Stunden an einem warmen Orte stehen, so bildet sich Aethylschwefelsäure (a). Um

dieselbe rein zu erhalten, sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum. Die überschüssige Schwefelsäure wird als schwefelsaures Baryum gefällt und die Aethylschwefelsäure löst sich als äthylschwefelsaures Baryum auf (b), das mittels Schwefelsäure zerlegt wird in sich ausscheidendes schwefelsaures Baryum und Aethylschwefelsäure (c), die im Vacuum konzentriert wird.

a. $C^2H^5.OH + H^2SO^4 = C^2H^5.HSO^4 + H^2O$

Aethylalkohol (46) | Schwefelsäure (98) | Aethylschwefelsäure (126) | Wasser

b. $2(C^2H^5.HSO^4) + BaCO^3 =$

Aethylschwefelsäure | Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)

$(C^2H^5.SO^4)^2Ba + CO^2 + H^2O$

Aethylschwefelsaures Baryum | Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) | Wasser

c. $(C^2H^5.SO^4)^2Ba + H^2SO^4 = BaSO^4 + 2(C^2H^5.HSO^4)$

Aethylschwefelsaures Baryum | Schwefelsäure | Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) | Aethylschwefelsäure

Die Aethylschwefelsäure ist ein Bestandteil der Mixtura sulfurica acida.

Salpetersäure-Glycerinäther (Nitroglycerin).

$C^3H^5(O.NO^2)^3$.

Darstellung. In ein gut abgekühltes Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird so lange Glycerin eingetragen, als sich dasselbe löst, und die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, aus dem sich der Salpetersäure-Glycerinäther in öligen Tropfen ausscheidet.

$C^3H^5(OH)^3 + 3OH.NO^2 = C^3H^5(O.NO^2)^3 + 3H^2O$

Glycerin | Salpetersäure | Salpetersäure-Glycerinäther | Wasser

Eigenschaften. Der Salpetersäure-Glycerinäther stellt eine gelbliche, ölige Flüssigkeit dar, die sehr giftig ist, in Wasser sich nicht löst, nur wenig in Alkohol, wohl aber in Methylalkohol und in Aether. Bei heftiger Erschütterung, Schlag, Erhitzen explodiert er mit grofser Heftigkeit. Mit Kieselguhr gemischt wird er unter dem Namen Dynamit als Sprengmittel benützt.

Essigsäure-Aethyläther (Essigäther).

$C^2H^3(C^2H^5)O^2 = CH^3-CO.OC^2H^5$.

Darstellung. 15 Teile entwässertes essigsaures Natrium übergiefse man mit einem Gemisch von 10 Teilen Alkohol und 20 Teilen

konzentrierter Schwefelsäure und lasse die Mischung 12 Stunden stehen, worauf man aus dem Wasserbade destilliert. Es bildet sich zuerst Aethylschwefelsäure (a) und diese setzt sich mit dem essigsauren Natrium um in saures schwefelsaures Natrium und Essigsäure-Aethyläther (b). Das Destillat enthält auch etwas Wasser, Alkohol und freie Essigsäure. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, schüttelt man das Destillat mit konzentrierter Kochsalzlösung und gebrannter Magnesia, behandelt den abgehobenen Aether mit Chlorcalcium und rektifiziert aus dem Wasserbade.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Aethylschwefelsäure a.*

b. $C^2H^5.HSO^4$ (Aethylschwefelsäure (126)) + $CH^3-CO.ONa$ (Essigsaures Natrium (Natriumacetat) (82)) =

$CH^3-CO.OC^2H^5$ (Essigsäure-Aethyläther (88)) + $NaHSO^4$ (Saures schwefelsaures Natrium (Natriumhydrosulfat))

Deutsche Pharmac. Aether aceticus.

Prüfung. 1) Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem, angenehmem, erfrischendem Geruche, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, bei 74 bis 76° siedend. Spez. Gew. 0,900 bis 0,904.

2) Lakmuspapier darf durch den Essigäther nicht sofort gerötet werden; er mufs daher frei von Säure sein.

3) Werden gleiche Volumen Essigäther und Wasser kräftig geschüttelt, so darf das Volumen des letzteren höchstens um den zehnten Teil zunehmen. Ein Weingeistgehalt vermehrt die Löslichkeit des Aethers in Wasser.

Oesterr. Pharmac. Aether aceticus.
(Naphta aceti. Naphta seu Aether vegetabilis.)

Darstellung. 560 gr vollständig getrocknetes essigsaures Natrium bringe man mit einer Mischung von 560 gr 90prozentigem Weingeist und 700 gr englischer Schwefelsäure zusammen und destilliere nach 24 Stunden, bis in die abgekühlte Vorlage 630 gr ätherische Flüssigkeit übergegangen ist. Das Destillat schüttle man, wenn es eine freie Säure enthält, mit einer kleinen Menge Magnesiumoxyd und hierauf mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Chlornatriumlösung. Die abgehobene ätherische Flüssigkeit lasse man mit geschmolzenem Chlorcalcium 24 Stunden in einem verschlossenen Glase zur Entwässerung stehen und destilliere aus dem Wasserbade. (Chemischen Vorgang siehe oben bei Darstellung des Essigsäure-Aethyläthers.)

Prüfung. Er sei klar, farblos, frei von Wasser und von Säure, vom spez. Gew. 0,9. Wird 1 Teil Essigäther mit 9 Teilen Wasser gemischt, so soll noch ein kleiner Rest desselben ungelöst auf dem Wasser schwimmen. Enthält der Essigäther Weingeist oder Wasser, so findet vollständige Lösung statt.

Sogenannte Fruchtäther sind:

Essigsäure-Amyläther $CH^3-CO.OC^5H^{11}$;
nach Birnen riechende Flüssigkeit;

Buttersäure-Aethyläther $C^3H^7-CO.OC^2H^5$; nach Ananas riechend;

Valeriansäure-Aethyläther $C^4H^9-CO.OC^2H^5$; nach Aepfeln riechend;

Valeriansäure-Amyläther $C^4H^9-CO.OC^5H^{11}$; nach Aepfeln riechend.

Diese zusammengesetzten Aether entstehen bei der Destillation der betreffenden Säuren mit den betreffenden Alkoholen bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Palmitinsäure-Cetyläther.

$C^{15}H^{31}-CO.OC^{16}H^{33}$.

Er bildet den Hauptbestandteil des Walrats.

Palmitinsäure-Melissyläther.

$C^{15}H^{31}-CO.OC^{30}H^{31}$.

Er bildet den in siedendem Wasser unlöslichen Teil des Bienenwachses.

Fette, Seifen, Pflaster.

Die Fette sind Gemenge neutraler zusammengesetzter Aether des Glycerins mit Fettsäuren, namentlich mit der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure. Diese Verbindungen werden Glyceride genannt. Das Glycerid der Palmitinsäure wird auch Tripalmitin, das der Stearinsäure Tristearin, das der Oelsäure Triolein genannt.

Fettbildende Säuren sind:

Laurinsäure (Laurostearin) $C^{12}H^{24}O^2 = C^{11}H^{23}-CO.OH$; siehe Seite 799;

Myristinsäure $C^{14}H^{28}O^2 = C^{13}H^{27}-CO.OH$; siehe Seite 799;

Palmitinsäure $C^{16}H^{32}O^2 = C^{15}H^{31}-CO.OH$; siehe Seite 800;

Stearinsäure $C^{18}H^{36}O^2 = C^{17}H^{35}-CO.OH$; siehe Seite 800;

Oelsäure $C^{18}H^{34}O^2 = C^{17}H^{33}-CO.OH$; sie findet sich als Glycerid, Triolein, $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$ in fast allen Fetten, namentlich in den nicht trocknenden fetten Oelen. Salpetrige Säure führt sie in die isomere Elaïdinsäure über;

Ricinölsäure $C^{18}H^{34}O^3 = C^{17}H^{33}O-CO.OH$; bildet als Glycerid $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O^2)^3$ den Hauptbestandteil des Ricinusöls;

Leinölsäure (Linoëlinsäure) $C^{16}H^{26}O^{2} = C^{15}H^{25}-CO.OH$; ist als Glycerid $C^{3}H^{5}(O.C^{16}H^{25}O)^{3}$ im Leinöl enthalten.

Deutsche Pharmac. Adeps suillus.

Das aus dem Zellgewebe des Netzes und der Nieren des Schweines ausgeschmolzene Fett. Es besteht aus ungefähr 40 Prozent Tristearin und Tripalmitin und aus ungefähr 60 Prozent Triolein.

Prüfung. 1) Es sei weich, von gleichmäfsiger Consistenz, bei 38 bis 42° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit von nicht ranzigem Geruche schmelzend.

2) Heifser Weingeist mit dem Fette geschüttelt darf nach dem Erkalten, mit gleichen Teilen Wasser verdünnt, Lakmuspapier nicht verändern. Eine Bläuung des roten Lakmuspapiers würde Natriumhydroxyd oder Calciumhydroxyd, eine Rötung des blauen freie Fettsäuren (ranzige Beschaffenheit) anzeigen.

3) Kocht man 2 Teile Schweineschmalz mit 2 Teilen Kalilauge und 1 Teil Weingeist, bis sich die Mischung klärt, so bildet sich ein Gemenge von palimitinsaurem, stearinsaurem und ölsaurem Kalium. Dampft man im Wasserbade ein, so mufs sich die zurückbleibende weiche Seife in 50 Teilen warmen Wassers unter Zusatz von 10 Teilen Weingeist auflösen. Fremde Beimengungen (Kochsalz, Soda, Stärkemehl etc.) bleiben zurück.

$$\underset{\text{Triolein}}{C^{3}H^{5}(O.C^{18}H^{33}O)^{3}} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{3KOH} = \underset{\text{Glycerin}}{C^{3}H^{5}(OH)^{3}} + \underset{\text{Oelsaures Kalium}}{3C^{18}H^{33}KO^{2}}$$

Auf analoge Weise zersetzen sich Tripalmitin und Tristearin mit Kalilauge.

Oesterr. Pharmac. Axungia porci.

Sehr weifs, fast geruchlos, von mildem, nicht ranzigem Geschmack.

Deutsche Pharmac. Sebum oville.

Der Hammeltalg besteht aus ungefähr 75 Prozent Tristearin und Tripalmitin und ungefähr 25 Prozent Triolein.

Prüfung. 1) Weifses, festes, bei ungefähr 47° klar schmelzendes Fett von besonderem, nicht ranzigem Geruche.

2) Wird 1 Teil Talg mit 1 Teil Weingeist erwärmt und geschüttelt, so mufs die nach dem Erkalten klar abgegossene Flüssigkeit nach Zusatz von gleich viel Wasser klar bleiben und darf Lakmuspapier nicht verändern. Eine Trübung beim Mischen mit Wasser würde fremde Fette, ein Rotwerden des Lakmuspapiers freie Fettsäuren (ranzige Beschaffenheit) anzeigen.

3) Im doppelten Gewichte Petroleumbenzin löst sich der Talg langsam auf, krystallisiert aber bei längerem Stehen im verschlossenen Glase gröfstenteils heraus.

Oesterr. Pharmac. Sebum oville.

Er sei nicht ranzig.

Deutsche Pharmac. Oleum Jecoris Aselli.

Der Leberthran ist das aus der frischen Leber vom Gadus Morhua im Dampfbade gewonnene Oel. Er besteht vorzüglich aus Triolein, enthält nur wenig Tripalmitin und Tristearin; aufserdem enthält er Gallenbestandteile, sehr geringe Mengen Brom und Jod und Spuren freier Fettsäuren.

Prüfung. 1) Er sei von blafsgelber Färbung und eigentümlichem, nicht ranzigem Geruche und Geschmacke. Mit Weingeist befeuchtetes Lakmuspapier darf nur schwach gerötet werden. Stärkere Rötung würde ranzige Beschaffenheit anzeigen.

2) 1 Tropfen desselben, in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff gelöst, wird durch Schütteln mit 1 Tropfen Schwefelsäure einen Augenblick schön violettrot gefärbt, herrührend von den Gallenbestandteilen.

3) Nach längerem Stehen bei 0° darf sich aus dem Leberthran kein oder doch nur wenig Stearin abscheiden.

Oesterr. Pharmac. Oleum Jecoris Aselli.

Prüfung. 1) Das Oel ist dicklich, durchsichtig, gelb oder goldgelb, von schwachem Fischgeruch und Geschmack. Es darf weder ranzig noch trübe sein.

2) Wird das Oel mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und filtriert, so darf die Flüssigkeit durch dichromsaures Kalium keinen gelben, oder mit verdünnter Schwefelsäure keinen weifsen Niederschlag geben. War der Leberthran bleihaltig, so würde sich im ersten Falle chromsaures Blei (a), im letzten schwefelsaures Blei (b) ausscheiden.

a. $2(CH^3 - CO.O)^2Pb$	+	$K^2Cr^2O^7$	+	H^2O	=	
Essigsaures Blei (Bleiacetat)		Dichromsaures Blei (Bleidichromat)		Wasser		
$2(CO^3 - CO.OK)$	+	$2PbCrO^4$	+	$2CH^3 - CO.OH$		
Essigsaures Kalium (Kaliumacetat)		Chromsaures Blei (Bleichromat)		Essigsäure		

b. *Formel siehe bei Prüfung von Plumbum aceticum Nr. 1 b Seite 788.*

Deutsche Pharmac. Oleum Cocos.

Das Fett der Samenkerne von Cocos nucifera. Es besteht vorzüglich aus den Glyceriden der Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und anderen fetten Säuren.

Prüfung. Es sei von weifser Farbe und Butterconsistenz, bei 23 bis 30° klar schmelzend und dabei einen schwachen, eigentümlichen Geruch entwickelnd.

Oleum Nucistae.

Das Muskatnufsöl wird aus den Samenkernen von Myristica fragrans dargestellt. Es besteht aus den Glyceriden der Myristinsäure (Myristin), der Oelsäure und Palmitinsäure, enthält ferner freie Myristinsäure, ätherisches Oel und Farbstoff.

Prüfung. Es ist rotbraun, stellenweise weifs, von aromatischem Geruche und Geschmacke der Muskatnufs, und schmilzt bei ungefähr 45° zu einer braunroten, nicht ganz klaren Flüssigkeit. Erwärmt man die Muskatbutter mit dem 10fachen Gewichte Weingeist, so darf die nach dem Erkalten klar filtrierte, blafsgelbliche Auflösung durch Ammoniak nur erheblich bräunlich, aber nicht rot gefärbt werden; auf Zusatz von Eisenchlorid soll die Auflösung nur schmutzig braune, aber keine violette oder schwärzliche Färbung annehmen. Es würde dieses auf fremde Farbstoffe hinweisen.

Oesterr. Pharmac. Oleum Nucis moschatae.
(Balsamum Nucistae.)

Viereckige Massen von aus orange und gelblich, weifs oder rötlich buntgemischter Farbe, vom Geruche und Geschmacke der Muskatnufs. Es ist vollkommen löslich in 4 Teilen heifsen Aethers und schmilzt bei 68°.

Deutsche Pharmac. Oleum Lauri.

Durch Pressen der Früchte von Laurus nobilis erhalten. Es besteht aus den Glyceriden der Laurinsäure (Laurostearin, Laurin) und Oelsäure, ätherischem Oele, Lorbeercampher und Chlorophyll.

Prüfung. Grünes, salbenartig krystallinisches Gemenge von Fett und ätherischem Oele, welches bei ungefähr 40° zu einer dunkelgrünen, aromatischen Flüssigkeit schmilzt. Erwärmt man dieselbe mit dem doppelten Gewichte Weingeist und giefst nach dem Erkalten die Auflösung ab, so darf diese durch Ammoniak nicht rot gefärbt werden. Es würde dieses künstliche Farbstoffe anzeigen.

Oesterr. Pharmac. Oleum Lauri.

Von weicher Salbenconsistenz, körnig, von aromatischem Lorbeergeruche, von bitterem Geschmacke, in anderthalb Teilen Aether löslich.

Deutsche Pharmac. Oleum amygdalarum.

Fettes Oel der Samen von Prunus Amygdalus. Es besteht der Hauptsache nach aus Triolein und enthält nur wenig Tripalmitin und Tristearin.

Prüfung. 1) Hellgelb, bei —10° klar bleibend, von mildem Geschmacke, spez. Gew. 0,915 bis 0,920.

2) 15 Teile des Oels, welche man mit einer Mischung aus 2 Teilen Wasser und 3 Teilen rauchender Salpetersäure kräftig schüttelt, müssen ein weifsliches, nicht rotes oder braunes Gemenge geben, das sich nach einigen Stunden in eine feste, weifse Masse und eine kaum gefärbte Flüssigkeit scheidet. Die in der rauchenden Salpetersäure enthaltene salpetrige Säure verwandelt die Oelsäure in die ihr isomere Elaïdinsäure. Eine rötliche oder braune Färbung des Gemenges würde Pfirsichkernöl, Mohnöl, Sesamöl oder andere fette Oele anzeigen. (Die Prüfung bewährt sich nur bei dem aus bitteren Mandeln dargestellten Oele, während das Oel aus süfsen Mandeln nicht immer nach einigen Stunden zum Erstarren gebracht wird. Die Probe ist besser in der Weise anzustellen, dafs man zu der Mischung von 15 Teilen Oel, 2 Teilen Wasser und 3 Teilen rauchender Salpetersäure einige Kupferdrehspähne bringt und erwärmt. Die durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Kupfer frei werdende salpetrige Säure verwandelt die Oelsäure in Elaïdinsäure.)

Oesterr. Pharmac. Oleum Amygdalarum dulcium.

Durch Auspressen von süfsen Mandeln gewonnen.

Klar, blafsgelb, geruchlos, von mildem Geschmacke, nicht ranzig, nicht austrocknend, in der Kälte nicht verdickend.

Deutsche Pharmac. Oleum olivarum.

Aus dem Fruchtfleisch der Olea europaea in der Kälte geprefstes Oel. Es besteht aus ungefähr 75 Prozent Triolein und 25 Proz. Tripalmitin und Triarachin, dem Glyceride der Arachinsäure; die grünliche Farbe rührt von Chlorophyll her.

Prüfung. 1) Von gelber, oft beinahe grünlicher Farbe, eigentümlichem, schwachem Geruche und angenehmem Geschmacke. Spez. Gew. 0,915 bis 0,918. Bei ungefähr 10° beginnt das Olivenöl sich durch krystallinische Ausscheidungen zu trüben und verdickt sich bei 0° zu einer salbenartigen Masse.

2) Werden 5 gr des Oeles durch kräftiges Schütteln mit 15 gr Salpetersäure von 1,38 spez. Gew. gemischt, so darf weder die Säure, noch die auf derselben schwimmende Masse eine rote Färbung annehmen, was fremde Oele, wie Sesamöl, Baumwollensamenöl etc. anzeigen würde.

3) 15 Teile Olivenöl, welche man mit einer Mischung von 2 Teilen Wasser und 3 Teilen rauchender Salpetersäure kräftig schüttelt, müssen ein weifsliches, nicht rotes oder braunes Gemenge geben, welches sich nach 1 bis 2 Stunden in eine feste Masse und eine kaum gefärbte Flüssigkeit scheidet. Die Oelsäure wird dadurch in die isomere Elaïdinsäure verwandelt. Entsteht eine rote oder braune Mischung und scheidet sich eine breiige, mehr oder weniger gefärbte Masse aus, so sind fremde Oele, wie Mohnöl, Sesamöl, Rüböl etc. zugegen.

Oleum Olivarum commune.

Prüfung. 1) Von gelbbräunlicher oder grünlicher Farbe, durch krystallinische Ausscheidungen trübe oder breiartig, in der Kälte ziemlich fest, von wenig angenehmem Geruche nnd Geschmacke.

2) Elaïdinprobe wie oben bei Oleum Olivarum Nr. 4.

3) 5 gr des Oeles in einem Kölbchen mit 2 Tropfen Schwefelsäure stark geschüttelt, geben ein grünliches Gemenge, welches sich nicht schwärzen darf, wenn das Kölbchen während einer Minute in siedendes Wasser getaucht wird. Fremde Oele, wie Rüböl etc. würden eine dunkle Färbung erzeugen.

Oesterr. Pharmac. Oleum olivarum.

Reinstes, fast geruchloses Oel von blafsgelber Farbe und mildem Geschmacke.

Deutsche Pharmac. Oleum Rapae.

Fette Oele der kultivierten Brassica-Arten. Es besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Oelsäure und Erucasäure und enthält Spuren von Schwefel.

Prüfung. 1) Braungelbes Oel, bei 0° zu einer gelben Krystallmasse erstarrend, von wenig angenehmem Geruche und Geschmacke, in dünner Schichte nicht trocknend. Das spez. Gew. betrage nicht weniger als 0,913.

2) 20 Tropfen des Oeles mit 5 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 Tropfen Schwefelsäure geschüttelt, dürfen nicht blaue oder violette, sondern anfangs nur blafsgrünliche, dann bräunliche Farbe annehmen. Bei Gegenwart von Leberthran würde eine violette oder blaue Färbung entstehen.

Oleum Lini.

Fettes Oel der Samen von Linum usitatissimum. Es besteht der Hauptsache nach aus dem Glyceride der Leinölsäure (Linolein).

Prüfung. Von gelber Farbe, eigentümlichem Geruche, bei —20° noch flüssig, in dünner Schichte bald austrocknend. Spez. Gew.: 0,936 bis 0,940.

Oesterr. Pharmac. Oleum Lini.

Dickliches, klares, bräunlichgelbes Oel von schwach eigenartigem Geruche.

Deutsche Pharmac. Oleum Papaveris.

Oel aus den Samen von Papaver somniferum. Enthält als Hauptbestandteil das Glycerid der Leinölsäure, ferner die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure.

Prüfung. Von blafsgelber Farbe und mildem, angenehmem Geschmacke, bei 0° klar bleibend; in dünner Schicht der Luft dargeboten, verdickt es sich sehr bald.

Oleum Ricini.

Aus den enthülsten Samen des Ricinus communis geprefstes Oel. Als Hauptbestandteil enthält es das Glycerid der Ricinölsäure (Ricinolein), ferner die Glyceride der Stearinsäure und Palmitinsäure.

Prüfung. 1) Blafsgelblich, fadenziehend, von 0,95 bis 0,97 spez. Gewicht, bei 0° durch Abscheidung krystallinischer Flocken trübe, in gröfserer Kälte butterartig. Es riecht und schmeckt eigenartig, in dünner Schicht trocknet es langsam aus.

2) Mit Essigsäure und mit wasserfreiem Weingeist mischt es sich in jedem Verhältnis klar, ebenso mit 1 bis 3 Tropfen Weingeist.

3) Schüttelt man 3 gr Ricinusöl mit 3 gr Schwefelkohlenstoff und 2 gr Schwefelsäure während einiger Minuten, so darf sich das Gemenge nicht schwarzbraun färben. Ein Harzgehalt oder fremde Fette würden diese Färbung hervorrufen.

Oesterr. Pharmac. Oleum Ricini.
(Oleum Palmae Christi. Oleum Castoris.)

Prüfung. Fettes, helles, etwas dickliches, farbloses oder gelbliches, milde schmeckendes, geruchloses Oel, in Weingeist in allen Verhältnissen löslich. Ein zu dickflüssiges, ranziges und scharfes Oel ist zu verwerfen.

Deutsche Pharmac. Oleum Crotonis.

Aus den Samenkernen von Croton Tiglium geprefstes Oel. Es enthält vorzüglich die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure, ferner Essigsäure, Buttersäure, Tiglinsäure etc. sowie eine schwache Säure, die Crotonolsäure, welche die drastische Wirkung des Oeles bedingt.

Dickflüssiges, fettes Oel von brauner Farbe und saurer Reaktion.

Oesterr. Pharmac. Oleum Crotonis Tiglium.

Klares, wenig dickes, braungelbes Oel von scharfem Geschmack und unangenehmem, anekelndem Geruche. Es löst sich in 36 Teilen Weingeist, leichter in Aether.

Seifen sind Verbindungen von Fettsäuren, wie Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure mit den Metallen der Alkalien oder alkalischen Erden. Sie entstehen beim Erhitzen der Fette mit den wässerigen Lösungen ätzender Alkalien oder alkalischer Erden (a). Da die Fette Gemenge von Glyceriden verschiedener Fettsäuren sind, so enthalten die Seifen stets ein Gemenge verschiedener Glyceride. Man unterscheidet Kali- und Natronseifen, je nachdem zur Verseifung Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd angewendet wurde. Erstere Seifen sind weich und heifsen auch Schmierseifen, letztere sind hart und werden auch Kernseifen genannt. Die Seifen sind in Wasser löslich, werden aber durch Kochsalzlösung aus ihren Lösungen ausgeschieden. Calcium- und Magnesiumsalze fällen aus den Seifenlösungen fettsaures Calcium und Magnesium, sogenannte Kalk- und Magnesiumseifen (b). Metallsalze fällen daraus fettsaure Metalle. Auch in Weingeist sind die Seifen löslich.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Adeps suillus Nr. 3 Seite 845.*

b. $2(C^{18}H^{33}NaO^{2}) + CaSO^{4} = (C^{18}H^{33}O^{2})^{2}Ca + Na^{2}SO^{4}$

Stearinsaures Natrium	Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)	Stearinsaures Calcium	Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Auf analoge Weise werden das palmitinsaure und ölsaure Natrium durch Calcium- und Magnesiumsalze zersetzt.

Deutsche Pharmac. Sapo medicatus.

Darstellung. 120 Teile Natronlauge werden im Dampfbade erhitzt und nach und nach ein geschmolzenes Gemenge von 50 Teilen Schweineschmalz und 50 Teilen Olivenöl zugesetzt und die Mischung eine halbe Stunde erhitzt. Dann

füge man 12 Teile Weingeist und, sobald die Masse gleichförmig geworden, nach und nach 200 Teile Wasser hinzu. Sodann erhitze man, bis sich ein durchsichtiger, in heifsem Wasser ohne Abscheidung von Fett löslicher Seifenleim gebildet hat. Bei der Verseifung bildet sich oleinsaures, palmitinsaures und stearinsaures Natrium und Glycerin. Um letzteres zu entfernen und die Seife zur Abscheidung zu bringen, versetze man mit einer filtrierten Lösung von 25 Teilen Kochsalz und 3 Teilen rohem kohlensauren Natrium in 80 Teilen Wasser und erhitze unter Umrühren, bis sich die Seife vollständig abgeschieden hat.

$$\underset{\text{Triolein}}{C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3NaOH} = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Oelsaures Natrium}}{3C^{18}H^{33}NaO^2}$$

Auf analoge Weise werden das Tripalmitin und Tristearin durch das Natriumhydroxyd zerlegt.

Prüfung. 1) Sie sei weifs, nicht ranzig, in Wasser und Weingeist löslich. Die wässerige Lösung darf kein Fett abscheiden. Enthält die Seife Natriumhydroxyd, so verwandelt sich dieses an der Luft in kohlensaures Natrium, und letzteres wird beim Lösen der Seife in Weingeist zurückbleiben.

2) Die Lösungen dürfen durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. War das zur Verseifung angewendete Fett ranzig und wurden bei der Darstellung metallene Gefäfse angewendet, so kann die Seife metallhaltig werden und Schwefelwasserstoff wird in der Lösung eine dunkle Fällung erzeugen.

$$\underset{\substack{\text{Essigsaures Kupfer}\\ \text{(Kupferacetat)}}}{(CH^3-CO.O)^2Cu} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\ \text{wasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffsulfid)}}}{H^2S} = \underset{\substack{\text{Schwefelkupfer}\\ \text{(Kupfersulfid)}}}{CuS} + \underset{\text{Essigsäure}}{2(CH^3-CO.OH)}$$

3) Die Lösung der Seife darf durch Quecksilberchlorid keinen gefärbten Niederschlag geben. Ist kein freies Alkali zugegen, so wird man einen ungefärbten Niederschlag von fettsaurem (ölsaurem, palmitinsaurem, stearinsaurem) Quecksilberoxyd erhalten (a). Ist freies Alkali zugegen, so scheidet sich ein gelbroter oder rotbrauner Niederschlag von Quecksilberoxychlorid aus (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Oelsaures Natrium}}{2(C^{18}H^{33}NaO^2)} + \underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\ \text{chlorid}\\ \text{(Mercurichlorid)}}}{HgCl^2} = \underset{\substack{\text{Oelsaures}\\ \text{Quecksilberoxyd}}}{(C^{18}H^{33}O^2)^2Hg} + \underset{\substack{\text{Chlornatrium}\\ \text{(Natriumchlorid)}}}{2NaCl}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\ \text{chlorid}\\ \text{(Mercurichlorid)}}}{3HgCl^2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{hydroxyd}}}{4NaOH} = \underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\ \text{oxychlorid}}}{HgCl^2.2HgO} + \underset{\substack{\text{Chlornatrium}\\ \text{(Natriumchlorid)}}}{4NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Oesterr. Pharmac. Sapo medicinalis.

(Sapo medicatus. Sapo durus.)

Darstellung. 1000 gr Natriumhydroxydlösung von 1,35 spez. Gew. erwärme man und mische unter beständigem Umrühren allmählich bei gelinder Hitze 2000 gr geschmolzenes Schweinefett zu. Die Mischung lasse man unter öfterem Umrühren im Wasserbade stehen, bis alles Fett vollständig verschwunden ist. Die nach dem Erkalten erhärtete Masse werde zerschnitten und getrocknet. (Chemischer Vorgang wie bei Darstellung von Sapo medicatus, Deutsche Pharm.)

Prüfung. 1) Sie sei weifs, hart, von mild alkalischem, nicht ätzendem Geschmack, in Wasser und Weingeist vollständig löslich.

2) Eine Seife, aus welcher kohlensaures Natrium auswittert, entstanden aus dem Natriumhydroxyd durch Aufnahme von Kohlensäureanhydrid aus der Luft, ist für noch nicht völlig gereinigt und ausgetrocknet anzusehen. Das anhängende krystallinische Pulver ist durch Abbürsten zu entfernen.

Deutsche Pharmac. Sapo Kalinus.

Darstellung. 135 Teile Kalilauge versetze man im Dampfbade nach und nach mit 100 Teilen Leinöl und erwärme unter Umrühren eine halbe Stunde.

Dann füge man 25 Teile Weingeist und, sobald die Masse gleichförmig geworden, 200 Teile Wasser hinzu. Man erhitze sodann, bis sich ein durchsichtiger, in heifsem Wasser ohne Abscheidung von Oel löslicher Seifenleim gebildet hat, der im Dampfbade unter Umrühren abgedampft wird, bis der Weingeist verflüchtigt ist und das Gewicht der Seife 150 Teile beträgt. Das Leinöl besteht der Hauptsache nach aus dem Glyceride der Leinölsäure (Linolein). Wird dasselbe mit Kalilauge erhitzt, so bildet sich leinölsaures Kalium und Glycerin wird frei.

$$\underset{\text{Leinölsaures Glyceryl}}{C^3H^5(O.C^{16}H^{25}O)^3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{3KOH} = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Leinölsaures Kalium}}{3(C^{16}H^{25}KO^2)}$$

Prüfung. Bräunlichgelbe, durchsichtige, weiche, schlüpfrige Masse von schwachem, aber nicht widerlichem Geruche, frei von körnigen Beimengungen, in Wasser und Weingeist löslich.

Pflaster sind Verbindungen der Fettsäuren (Palmitin-, Stearin- und Oelsäure) mit Blei.

Deutsche Pharmac. Emplastrum Lithargyri.

Darstellung. Gleiche Teile gemeinen Olivenöls, Schweineschmalzes und feingepulverter Bleiglätte (Bleioxyd) koche man bei mäfsigem Feuer unter bisweiligem Zusatz von Wasser und unter beständigem Umrühren, bis die Pflasterbildung beendigt ist und das Pflaster die nötige Härte erlangt hat.

Werden Oel und Schweinefett mit Bleioxyd unter Zusatz von Wasser gekocht, so bildet sich ölsaures, palmitinsaures und stearinsaures Blei, und Glycerin wird frei.

$$\underset{\text{Triolein}}{2[C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3]} + \underset{\text{Bleioxyd}}{3PbO} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} =$$
$$\underset{\text{Glycerin}}{2C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Oelsaures Blei}}{3[(C^{18}H^{33}O^2)^2Pb]}$$

Auf analoge Weise wird das Tripalmitin und Tristearin durch das Bleioxyd zerlegt.

Prüfung. Es sei ein weifses, zähes, nicht fettiges Pflaster, welches keine ungelöste Bleiglätte mehr enthalten darf.

Oesterr. Pharmac. Emplastrum diachylon simplex.

(Emplastrum Plumbi simplex. Emplastrum Lithargyri simplex.)

Darstellung. 1000 gr Schweineschmalz und 500 gr aufs feinste gepulverte Bleiglätte koche man bei gelindem Feuer unter beständigem Umrühren und zeitweiligem Bespritzen der Masse mit Wasser, bis ein Pflaster entstanden und alles Bleioxyd eine chemische Verbindung mit dem Fette eingegangen. (Chemischer Vorgang wie bei der Darstellung von Emplastrum Lithargyri, Deutsche Pharmac.)

Deutsche Pharmac. Emplastrum Cerussae.

Darstellung. 60 Teile Bleipflaster schmelze man mit 10 Teilen Olivenöl und mische dann 35 Teile fein gepulvertes Bleiweifs (basisch kohlensaures Blei) zu. Das Gemisch werde unter bisweiligem Wasserzusatz und öfterem Umrühren bis zur Pflasterconsistenz gekocht.

Das Olivenöl besteht im Wesentlichen aus Triolein. Dieses setzt sich mit dem Bleihydroxyd des Bleiweifses um in ölsaures Blei und Glycerin, während das kohlensaure Blei des Bleiweifses mechanisch beigemengt bleibt.

$$2[C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3] + 3[2PbCO^3.Pb(OH)^2] =$$
Triolein — Basisch kohlensaures Blei (Basisches Bleicarbonat)

$$2C^3H^5(OH)^3 + 3[(C^{18}H^{33}O^2)^2Pb] + 6PbCO^3$$
Glycerin — Oelsaures Blei — Kohlensaures Blei (Bleicarbonat)

Oesterr. Pharmac. Emplastrum Cerussae.
(Emplastrum album.)

Darstellung. 400 gr einfaches Diachylonpflaster schmelze man mit 40 gr Olivenöl zusammen und trage unter Umrühren 400 gr gepulvertes basisch kohlensaures Blei ein, worauf man bis zur Pflasterbildung erwärmt. (Chemischer Vorgang wie bei Darstellung von Emplastr. Cerussae, Deutsche Pharmac.)

IX. Aminbasen.

Aminbasen sind stickstoffhaltige, basische Verbindungen, welche dadurch entstehen, dafs die Wasserstoffatome von 1, 2 oder 3 Molekülen Ammoniak ganz oder zum Teil durch Alkoholradicale ersetzt sind. Je nachdem die Aminbasen von 1, 2 oder 3 Molekülen Ammoniak abgeleitet werden, heifsen sie Monamine, Diamine oder Triamine. Diese Verbindungen besitzen dieselben Eigenschaften wie Ammoniak und vereinigen sich direkt mit Säuren.

$$N\begin{cases}(CH^3)'\\H\\H\end{cases} \qquad N^2\begin{cases}(C^2H^4)''\\H^2\\H^2\end{cases} \qquad N^3\begin{cases}(C^3H^5)'''\\H^3\\H^3\end{cases}$$
Monamin — Diamin — Triamin

Man unterscheidet primäre, secundäre und tertiäre Monamine, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff des Ammoniaks durch Alkoholradicale vertreten sind. Die primären Monamine heifsen auch Amidbasen, die secundären Imidbasen und die tertiären Nitrilbasen.

Man stellt die Monamine dar durch Erhitzen der Brom- und Jodverbindungen der einwertigen Alkoholradicale mit weingeistigem Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 100°. Die dabei sich bildenden Wasserstoffsäuren vereinigen sich sogleich mit den betreffenden Monaminen zu salzartigen Verbindungen (a). Werden diese mit Kalioder Natronlauge destilliert, so werden die Monamine frei (b).

$$a.\quad CH^3J + NH^3 = NH^2(CH^3)HJ$$
Jodmethyl — Ammoniak — Jodwasserstoffsaures Methylamin

$$2CH^3J + NH^3 = NH(CH^3)^2HJ + HJ$$

$2CH^3J$	+	NH^3	=	$NH(CH^3)^2HJ$	+	HJ
Jodmethyl		Ammoniak		Jodwasserstoffsaures Dimethylamin		Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)

$$3CH^3J + NH^3 = N(CH^3)^3HJ + 2HJ$$

$3CH^3J$	+	NH^3	=	$N(CH^3)^3HJ$	+	$2HJ$
Jodmethyl		Ammoniak		Jodwasserstoffsaures Trimethylamin		Jodwasserstoff- (Wasserstoffjodid)

b. $$NH^2(CH^3)HJ + NaOH = NH^2(CH^3) + NaJ + H^2O$$

$NH^2(CH^3)HJ$	+	$NaOH$	=	$NH^2(CH^3)$	+	NaJ	+	H^2O
Jodwasserstoffsaures Methylamin		Natriumhydroxyd		Methylamin		Jodnatrium (Natriumjodid)		Wasser

Eigenschaften. 1) Werden die primären Monamine mit salpetriger Säure behandelt, so zerfallen sie in einatomige Alkohole, Wasser und Stickstoff (a). Die secundären Monamine bilden bei dieser Behandlung Nitrosoverbindungen, indem an Stelle von 1 Atom Wasserstoff die einwertige Nitrosogruppe NO tritt (b).

a. $$NH^2(CH^3) + HNO^2 = CH^3.OH + H^2O + N^2$$

$NH^2(CH^3)$	+	HNO^2	=	$CH^3.OH$	+	H^2O	+	N^2
Methylamin		Salpetrige Säure		Methylalkohol		Wasser		Stickstoff

b. $$NH(CH^3)^2 + HNO^2 = N(NO)(CH^3)^2 + H^2O$$

$NH(CH^3)^2$	+	HNO^2	=	$N(NO)(CH^3)^2$	+	H^2O
Dimethylamin		Salpetrige Säure		Nitrodimethylamin		Wasser

2) Die primären Monamine verbinden sich mit 1 Molekül einer Jodverbindung eines Alkoholradicals zu jodwasserstoffsauren, secundären Monaminen (a). Die secundären Monamine werden dadurch in jodwasserstoffsaure tertiäre Monamine verwandelt (b). Durch Destillation mit Kalilauge werden die Aminbasen freigemacht.

a. $$NH^2(CH^3) + CH^3J = NH(CH^3)^2HJ$$

$NH^2(CH^3)$	+	CH^3J	=	$NH(CH^3)^2HJ$
Methylamin		Jodmethyl		Jodwasserstoffsaures Dimethylamin

b. $$NH(CH^3)^2 + CH^3J = N(CH^3)^3HJ$$

$NH(CH^3)^2$	+	CH^3J	=	$N(CH^3)^3HJ$
Dimethylamin		Jodmethyl		Jodwasserstoffsaures Trimethylamin

3) Beim Erhitzen der tertiären Monamine mit Jodverbindungen der Alkoholradicale entstehen Jodverbindungen von Ammoniumbasen, welche man betrachten kann als Jodammonium, in welchem alle 4 Atome Wasserstoff durch einwertige Alkoholradicale ersetzt sind (a). Behandelt man dieselben mit feuchtem Silberoxyd, so bildet sich Jodsilber und die Ammoniumbase wird frei (b).

a. $$N(CH^3)^3 + CH^3J = N(CH^3)^4J$$

$N(CH^3)^3$	+	CH^3J	=	$N(CH^3)^4J$
Trimethylamin		Jodmethyl		Tetramethylammoniumjodid

b. $2N(CH^3)^4J$ (Tetramethylammoniumjodid) + Ag^2O (Silberoxyd) + H^2O (Wasser) =

$2N(CH^3)^4OH$ (Tetramethylammoniumhydroxyd) + $2AgJ$ (Jodsilber (Silberjodid))

X. Kohlenhydrate.

Die Kohlenhydrate bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar besitzen sie Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnis, wie sie im Wasser enthalten. Es gehören hierher

1) die Zuckerarten. Man unterscheidet direkt gährungsfähigen Zucker, wie Traubenzucker, Fruchtzucker von der Formel $C^6H^{12}O^6$, indirekt gährungsfähigen Zucker, wie Rohrzucker, Milchzucker etc. von der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$; sie müssen erst 1 Molekül Wasser aufnehmen, indem man sie mit verdünnten Säuren behandelt, um gähren zu können; ferner nicht gährungsfähigen Zucker, wie Sorbin, Inusit etc. von der Formel $C^6H^{12}O^6$;

2) die Stärkearten; hierher gehören die Stärke, Inulin, Lichenin etc.; sie besitzen die Formel $C^6H^{10}O^5$;

3) Gummiarten, wie Gummi, Pflanzenschleim, Dextrin, Pektinstoffe; ihre Formel ist $C^6H^{10}O^5$;

4) Cellulose von der Formel $C^6H^{10}O^5$.

Traubenzucker (Dextrose, Glucose, Stärkezucker, Harnzucker).

Vorkommen. Der Traubenzucker findet sich in den süfsen Früchten, namentlich in den Trauben, Feigen etc., im Honig, in der Manna, im Harn der Harnruhrleidenden etc.

Darstellung. 1) Behandelt man Honig, der ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker darstellt, wiederholt mit Alkohol, so löst dieser den Fruchtzucker auf. Der Traubenzucker wird aus heifsem Alkohol umkrystallisiert.

2) Behandelt man Stärkemehl mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, so verwandelt es sich zuerst in Dextrin, das die gleiche Formel wie das Stärkemehl besitzt, sodann unter Aufnahme von Wasser in Traubenzucker. Die freie Säure wird durch kohlensaures Calcium entfernt und die Zuckerlösung zur Krystallisation verdampft.

$C^6H^{10}O^5$ (Dextrin) + H^2O (Wasser) = $C^6H^{12}O^6$ (Traubenzucker)

3) Wird Rohrzucker mit verdünnter Mineralsäure in der Wärme behandelt, so verwandelt er sich in Invertzucker, ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker. Nach einigen Tagen krystallisiert der Traubenzucker aus.

Formel siehe bei Darstellung von Buttersäure a Seite 797.

Eigenschaften. 1) Der Traubenzucker krystallisiert mit 1 Molekül Krystallwasser in blumenkohlartigen Massen. Er löst sich in Wasser, und die Lösung lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab. Auf 100⁰ erhitzt verliert er sein Krystallwasser, bei 170⁰ verwandelt er sich in Glycoson, bei noch höherer Temperatur in Caramel, ein Gemenge verschiedener Körper.

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Glycoson}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) Mit Chlornatrium vereinigt er sich zu mehreren krystallisierbaren Verbindungen, mit Natrium, Baryum, Calcium zu in Wasser löslichen Saccharaten, z. B. $C^6H^{11}NaO^6$, $(C^6H^{11}O^6)^2Ba$ etc.

3) Durch Einwirkung pflanzlicher Fermente, z. B. Hefe, spaltet sich der Traubenzucker in Aethylalkohol und Kohlensäureanhydrid (weinige Gährung) (a). Bei Gegenwart von tierischen Fermenten, wie fauler Käse oder Fleisch, verwandelt sich 1 Molekül Traubenzucker in 2 Moleküle Milchsäure (Milchsäuregährung) (b). Um diese Gährung im Gang zu erhalten, mufs die Milchsäure von Zeit zu Zeit durch kohlensaures Calcium abgestumpft werden (c). Bei längerer Einwirkung der tierischen Fermente entsteht die Buttersäuregährung, indem aus dem milchsauren Calcium buttersaures und kohlensaures Calcium gebildet wird unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff (d).

a. *Formel siehe bei Bildung von Aethylalkohol Seite 748.*

b. *Formel siehe bei Darstellung von Buttersäure (b) Seite 797.*

c. *Formel siehe ebenda c.*

d. *Formel siehe ebenda d.*

4) Wird eine Lösung von Traubenzucker mit salpetersaurem Silber und Ammoniak erwärmt, so scheidet sich ein Silberspiegel ab.

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{xC^6H^{12}O^6} + \underset{\substack{\text{Salpetersaures Silber}\\\text{(Silbernitrat)}}}{2AgNO^3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} =$$

$$\underset{\text{Silber}}{Ag^2} + \underset{\substack{\text{Salpetersaures}\\\text{Ammonium}\\\text{(Ammoniumnitrat)}}}{2(NH^4)NO^3} + \text{Oxydationsprodukte des Traubenzuckers.}$$

5) Wird basisch salpetersaures Wismuth mit einer Lösung von Traubenzucker und kohlensaurem Natrium gekocht, so scheidet sich

metallisches Wismuth aus. Es beruht hierauf ein Nachweis des Harnzuckers im Harn.

$$2(BiO)NO^3 . H^2O + Na^2CO^3 + xC^6H^{12}O^6 =$$

Basisch salpetersaures Wismuth (Neutrales Bismuthylnitrat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Traubenzucker

$$2Bi + 2NaNO^3 + CO^2 + 2H^2O + \text{Oxydationsprodukte des Traubenzuckers.}$$

Wismuth — Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

6) Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit einer Lösung von weinsaurem Kalium-Natrium in Natronlauge, so enthält die Flüssigkeit überbasisch weinsaures Kupfer-Natrium gelöst (a). Wird diese Flüssigkeit, welche den Namen Fehlingsche Flüssigkeit führt, mit einer Traubenzuckerlösung erhitzt, so scheidet sich rotes Kupferoxydul aus (b). Es wird dieses Verhalten zum Nachweis von Harnzucker im Harn benützt.

$$\text{a. } 2CuSO^4 + 2\left[C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases}\right] + 4NaOH =$$

Schwefelsaures Kupfer (Kupfersulfat) — Weinsaures Kalium-Natrium (Kalium-Natriumtartrat) — Natriumhydroxyd

$$2\left[C^2H^2(O^2Cu)\begin{cases}CO.ONa\\CO.ONa\end{cases}\right] + K^2SO^4 + Na^2SO^4 + 4H^2O$$

Ueberbasisch weinsaures Kupfer-Natrium (Ueberbasisches Kupfer-Natriumtartrat) — Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Wasser

b. *Formel siehe bei Prüfung von Ferrum lacticum Nr. 5 e Seite 815.*

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Mel depuratum.**

1) Er sei klar, von angenehmem Honiggeruch, in 20 mm dicker Schicht betrachtet von gelber, höchstens etwas bräunlicher Farbe. Spez. Gew. 1,3.

2) Mit Ammoniak zu gleichen Teilen gemischt, darf der Honig die Farbe nicht verändern, mit der doppelten Menge Weingeist versetzt, keine Trübung erleiden. Im ersteren Falle wären Gerbstoffe oder fremde Farbstoffe, im letzteren Dextrin zugegen.

3) Mit 4 Teilen Wasser mufs derselbe eine klare, neutrale Flüssigkeit geben, welche durch salpetersaures Silber und schwefelsaures Natrium nur opalisierend getrübt werde. Ersteres würde Rübenzuckermelasse, welche reich an Chlorkalium (a), letzteres Stärkesyrup anzeigen, der reich an schwefelsauren Salzen von Calcium und Magnesium ist (b).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 c Seite 253.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Magnesia usta Nr. 6 a Seite 431.*

Rohrzucker (Saccharose).

$C^{12}H^{22}O^{11}$.

Vorkommen. Der Rohrzucker findet sich im Zuckerrohr, im Mais, in den Runkelrüben, im Stamme der Birken, Ahorne etc.

Darstellung. Der Rohrzucker wird dargestellt aus dem Zuckerrohre und aus Runkelrüben.

Eigenschaften. 1) Wird Rohrzucker auf 160° längere Zeit erhitzt, so zerfällt er in Traubenzucker und Laevulose (Schleimzucker). Ueber 200° erhitzt verwandelt er sich in Caramel, ein Gemenge verschiedener Körper.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Laevulose}}{C^{6}H^{10}O^{5}}$$

2) Mit verdünnten Säuren in der Wärme behandelt, wird er unter Aufnahme von Wasser zu Invertzucker, einem Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker.

Formel siehe bei Darstellung von Buttersäure a Seite 797.

3) Mit Basen geht der Rohrzucker Verbindungen ein, welche Saccharate heifsen. Wird Zuckerlösung mit wenig Kalkmilch versetzt, so bildet sich Zuckerkalk, der auf Zusatz von Weingeist sich ausscheidet.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^{2}} = \underset{\substack{\text{Zuckerkalk}\\\text{(Calciumsaccharose)}}}{C^{12}H^{20}CaO^{11}.H^{2}O} + \underset{\text{Wasser}}{H^{2}O}$$

4) Der Rohrzucker vermag frisch gefälltes Eisenhydroxyd bei Gegenwart von Natriumhydroxyd aufzulösen, indem sich eine Verbindung von Natriumoxyd, Zucker und Eisenoxyd bildet (siehe Ferrum oxydatum saccharat. solubile Seite 602).

Deutsche Pharmac. Prüfung von Saccharum.

1) Weifse, krystallinische Stücke oder weifses, krystallinisches Pulver. Mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser gebe der Zucker ohne Rückstand einen farblosen, geruchlosen, rein süfs schmeckenden Syrup, welcher sich in allen Verhältnissen klar mit Weingeist mischt. Eine Trübung mit Weingeist würde Dextrin oder Calciumsaccharat anzeigen.

2) Wässerige und weingeistige Zuckerlösungen dürfen Lakmuspapier nicht verändern, müssen also frei von freier Säure sein.

3) Eine wässerige Lösung (1 = 20) gebe mit salpetersaurem Silber und mit salpetersaurem Baryum kaum eine Trübung. Beides würde Rübenzuckermelasse anzeigen, welche reich an Chlor- (a) und schwefelsauren Verbindungen (b) ist.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Kali causticum fusum Nr. 5 c Seite 253.*

b. *Formel siehe ebenda Nr. 5 b.*

Milchzucker.

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2}O.$$

Vorkommen. Der Milchzucker ist ein Bestandteil der Milch der Säugetiere.

Darstellung. Die vom Fett und Casein befreite Milch, Molke, wird zur Krystallisation verdampft.

Eigenschaften. 1) Der Milchzucker bildet rhombische Krystalle mit 1 Molekül Krystallwasser, das er beim Erhitzen auf 130⁰ verliert. Auf 160⁰ erhitzt wird er gelblich, indem er in Lactocaramel übergeht.

$$\underset{\text{Milchzucker}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Lactocaramel}}{C^{12}H^{20}O^{10}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) Mit verdünnten Säuren gekocht verwandelt sich der Milchzucker in Lactose und Traubenzucker (a). Bringt man Milchzuckerlösung mit faulem Käse oder Fleisch zusammen, so verwandelt sich der Milchzucker in Milchsäure (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Milchzucker}}{(C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O)} = \underset{\substack{\text{Lactose}\\ \text{(Galactose)}}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Milchzucker}}{(C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O)} = \underset{\text{Milchsäure}}{4\,C^2H^4\begin{cases}OH\\ CO.OH\end{cases}}$$

3) Auf ammoniakalische Silberlösung, basisch salpetersaures Wismuth und alkalische Kupferlösung wirkt der Milchzucker gleich dem Traubenzucker reduzierend.

Formeln siehe bei den Eigenschaften des Traubenzuckers Nr. 4, 5 und 6.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Saccharum lactis.**

1) Weifsliche Krystalle oder weifses krystallinisches Pulver, bei 15⁰ in 7 Teilen, bei 100⁰ in seinem gleichen Gewichte Wasser zu schwach süfs schmeckender, nicht syrupartiger Flüssigkeit löslich.

2) Gibt man 0,2 gr Milchzucker in die siedende Auflösung von 4 gr kohlensaurem Natrium in 4 gr Wasser, so färbt sich die Flüssigkeit gelb. 0,2 gr basisch salpetersaures Wismuth, welche man ferner beifügt, schwärzen sich, wenn man das Sieden 5 Minuten länger andauern läfst, indem metallisches Wismuth sich ausscheidet.

Formel ganz analog wie bei der Prüfung von Traubenzucker Nr. 5.

3) In einer heifsen Mischung von 4 gr Bleiessig und 2 gr Ammoniak wird durch 0,2 gr Milchzucker ein Niederschlag hervorgerufen, welcher rein weifs, nicht rot ausfallen mufs. Letzteres würde Stärkezucker anzeigen.

4) Wenn man 1 gr Schwefelsäure flach ausbreitet und mit 0,2 gr Milchzucker bestreut, darf nach einer Stunde keine oder nur eine rötliche, nicht braunschwarze Farbe auftreten. Letzteres würde von Rohrzucker herrühren. Milchzucker wird durch kalte Schwefelsäure innerhalb dieser Zeit nicht geschwärzt.

Stärke.

$$C^6H^{10}O^5 + xH^2O.$$

Vorkommen. Die Stärke findet sich in den Zellen chlorophyllhaltiger Pflanzen abgelagert, besonders in Samen und Knollen.

Gewinnung. Man gewinnt dieselbe durch Zerreifsen der Zellen, Auswaschen mit Wasser und Schlemmen.

Eigenschaften. 1) Die Stärke ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Wird sie mit Wasser auf 60 bis 70⁰ erhitzt, so

quillt sie auf und bildet einen Kleister. Wird der Stärkekleister längere Zeit gekocht, so löst sich die Stärke in Wasser, indem sie in die lösliche Modifikation, Amylogen übergeht. Dasselbe geschieht, wenn die Stärke mit den Auflösungen gewisser leicht löslicher Salze, wie Jodkalium, Chlorzink, Chlorcalcium etc. geschüttelt wird (Liquor Amyli volumetricus).

2) Auf 200° erhitzt geht es in Dextrin über, welches dieselbe chemische Zusammensetzung besitzt.

3) Wird Stärke mit verdünnten Säuren in der Kochhitze behandelt, so entsteht zuerst Dextrin, dann Traubenzucker.

$$\underset{\text{Stärke}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6}$$

4) Das Ferment Diastase, das bei der Keimung der Getreidekörner entsteht, verwandelt Stärke in Dextrin und Maltose, eine direkt gährungsfähige Zuckerart.

$$\underset{\text{Stärke}}{3C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Dextrin}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Maltose}}{(C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O)}$$

5) In höchst konzentrierter Salpetersäure löst sich das Stärkemehl auf und Wasser scheidet aus dieser Lösung die Nitroverbindung, Xyloidin, aus (a). Beim Kochen mit Salpetersäure bildet die Stärke neben Zuckersäure besonders Oxalsäure (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Stärke}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO^3} = \underset{\text{Xyloidin}}{C^6H^9(NO^2)O^5} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Stärke}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO^3} =$$

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{3\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{6NO}$$

$$\underset{\text{Sauerstoff der Luft}}{3O^2} — \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{6NO^2}$$

6) Jodlösung färbt die Stärke intensiv blau, indem sich Jodstärke von unbestimmter Zusammensetzung bildet.

Gummi (Arabin, Arabinsäure).

$$C^6H^{10}O^5 + 2H^2O.$$

Darstellung. Das Arabin wird aus dem arabischen Gummi, einem Saft, welcher aus der Rinde von Acacia- und Mimosaarten ausfließt und an der Luft eintrocknet, gewonnen. Derselbe besteht vor-

züglich aus saurem arabinsaurem Calcium. Wird eine konzentrierte Lösung desselben mit Salzsäure stark angesäuert, so bildet sich Chlorcalcium und das Arabin wird frei. Auf Zusatz von Weingeist wird letzteres gefällt.

Eigenschaften. 1) Das Arabin verwandelt sich mit verdünnter Schwefelsäure gekocht in Lactose und Arabinose (Gummizucker).

$$\underset{\text{Arabin}}{2C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Lactose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Arabinose}}{C^6H^{12}O^6}$$

2) Durch Salpetersäure wird das Arabin in Schleimsäure verwandelt; daneben entstehen Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure.

$$\underset{\text{Arabin}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} =$$

$$\underset{\text{Schleimsäure}}{C^4H^4(OH)^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO}$$

$$\underset{\text{Sauerstoff der Luft}}{O^2} — \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2}$$

3) Das frisch gefällte, noch nicht getrocknete Arabin löst sich in Wasser leicht, das getrocknete quillt darin nur gallertartig auf. Wird die Lösung des Arabins mit Bleiessig versetzt, so entsteht ein Niederschlag von arabinsaurem Blei.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Gummi arabicum.

1) Das Gummi mufs sich langsam, aber vollständig im doppelten Gewichte Wasser zu einem klebenden, geruchlosen, schwach gelblichen Schleime von fadem Geschmacke lösen.

2) Der Gummischleim ist mit essigsaurem Blei ohne Trübung in jedem Verhältnis mischbar, wird aber durch Weingeist gefällt und durch Eisenchloridlösung zu einer steifen Gallerte verdickt.

3) In einer Gummiauflösung, selbst wenn in 5000 Teilen derselben nur 1 Teil Gummi enthalten ist, entsteht auf Zusatz von Bleiessig ein Niederschlag von arabinsaurem Blei.

Cellulose.

$C^6H^{10}O^5$.

Vorkommen. Die Cellulose ist der Hauptbestandteil der Zellwandungen der Pflanzen. Baumwolle, schwedisches Filtrierpapier, Hollundermark sind nahezu reine Cellulose.

Eigenschaften. 1) Die reine Cellulose ist eine weifse, amorphe Masse, die in Wasser, Weingeist, Aether und verdünnten Säuren un-

löslich ist, sich aber in Kupferoxyd-Ammoniak $CuO(NH^4.OH)^4$ (siehe Seite 549) auflöst.

2) Mit kalter konzentrierter Schwefelsäure behandelt quillt die Cellulose auf, indem sie sich in einen stärkeartigen Körper, Amyloid, verwandelt. Es beruht hierauf die Herstellung des Pergamentpapiers, dessen Oberfläche aus Amyloid besteht. Wird die Cellulose längere Zeit mit Schwefelsäure behandelt, so löst sich dieselbe unter Bildung von Dextrin, welches die gleiche chemische Formel besitzt wie die Cellulose. Wird letztere mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so verwandelt sie sich in Traubenzucker.

$$\underset{\text{Cellulose}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6}$$

3) Beim Behandeln der Cellulose mit starker Salpetersäure werden je nach der Konzentration der Salpetersäure, je nach der Temperatur und je nach der Dauer der Einwirkung ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Gruppe NO^2 ersetzt, und es entstehen sogenannte Nitrocellulosen. Es sind dieses jedoch keine wirklichen Nitroverbindungen, sondern als Salpetersäure-Aether der Cellulose zu betrachten.

Läfst man ein abgekühltes Gemenge von konzentriertester Schwefelsäure und Salpetersäure 24 Stunden auf Baumwolle einwirken, wird dieselbe dann gut ausgewaschen und getrocknet, so erhält man Pentanitrocellulose, auch Pyroxylin oder Schiefsbaumwolle genannt, welche sich in weingeisthaltigem Aether nicht löst, wohl aber die Trinitrocellulose.

$$\underset{\text{Cellulose}}{2C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{5HNO^3} = \underset{\substack{\text{Pentanitrocellulose}\\ \text{(Pyroxylin)}}}{\left[\begin{matrix}C^{12}H^{15}O^5\\ (NO^2)^5\end{matrix}\right\} O^5 + H^2O\right]} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$$

Deutsche Pharmac. Collodium.

Darstellung. 400 Teile rohe Salpetersäure von 1,380 spez. Gew. mische man vorsichtig mit 1000 Teilen roher Schwefelsäure von 1,830 spez. Gew., kühle die Mischung auf 20° ab, drücke in dieselbe 55 Teile gereinigte Baumwolle und lasse 24 Stunden bei 15 bis 20° stehen. Man wasche sodann die Baumwolle, bis sie vollständig säurefrei ist, drücke sie aus und trockne bei 25°. Es entsteht auf diese Weise vorzüglich Trinitrocellulose, auch Kolloxylin genannt. Werden 2 Teile derselben mit 42 Teilen Aether und 6 Teilen Weingeist geschüttelt, so lösen sich selbe zu einer farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten, syrupdicken Flüssigkeit auf.

$$\underset{\text{Cellulose}}{2C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3HNO^3} = \underset{\substack{\text{Trinitrocellulose}\\ \text{(Kolloxylin)}}}{\left.\begin{matrix}C^{12}H^{17}O^7\\ (NO^2)^3\end{matrix}\right\} O^3} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

XI. Glycoside.

(Glucoside.)

Man versteht darunter pflanzliche Stoffe, welche durch Einwirkung von verdünnten Säuren oder Aetzalkalien oder Fermenten unter Aufnahme von Wasser in Traubenzucker oder eine diesem nahestehende Zuckerart und in einen oder mehrere andere Körper zerfallen. Solche Stoffe sind: Amygdalin, Colocynthin, Glycyrrhizin, Myronsäure, Salicin, Convolvulin, Jalapin etc.

Amygdalin.

$C^{20}H^{27}NO^{11} + 3H^2O.$

Das Amygdalin findet sich in den bittern Mandeln, den Kernen von Pfirsichen, Aprikosen, Pflaumen etc., sowie in den Blättern des Kirschlorbeerbaumes.

Mit Wasser und dem Ferment Emulsin zusammengebracht oder beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt das Amygdalin in Traubenzucker und Benzaldehyd-Cyanwasserstoff.

Formel siehe bei Darstellung von Aqua Amygdalar. amar. Seite 239.

Colocynthin.

$C^{56}H^{84}O^{23}.$

Das Colocynthin ist der wirksame Bestandteil der Coloquinten. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Traubenzucker und Colocynthein.

$C^{56}H^{84}O^{23}$	+	$2H^2O$	=	$2C^6H^{12}O^6$	+	$C^{44}H^{64}O^{13}$
Colocynthin		Wasser		Traubenzucker		Colocynthein

Glycyrrhizin.

$C^{24}H^{36}O^9.$

Das Glycyrrhizin findet sich teils frei, teils an Calcium und Ammonium gebunden in der Süfsholzwurzel. Mit verdünnten Säuren zerfällt es in Traubenzucker und Glycyrretin.

$C^{24}H^{36}O^9$	+	H^2O	=	$C^6H^{12}O^6$	+	$C^{18}H^{26}O^4$
Glycyrrhizin		Wasser		Traubenzucker		Glycyrretin

Myronsäure.

$C^{10}H^{19}NS^2O^{10}.$

Die Myronsäure findet sich als Kaliumsalz in den Samen von

Sinapis nigra und Brassica rapa. Durch das Ferment Myrosin, das sich im schwarzen und weifsen Senfe findet, wird das myronsaure Kalium in Traubenzucker, saures schwefelsaures Kalium und Allylsenföl gespalten.

$C^{10}H^{18}KNS^{2}O^{10}$	=	$C^{6}H^{12}O^{6}$	+	$KHSO^{4}$	+	$C^{3}H^{5}.CNS$
Myronsaures Kalium		Traubenzucker		Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)		Schwefelcyanallyl (Allylsenföl)

Salicin.

$C^{13}H^{18}O^{7}$.

Das Salicin findet sich in der Rinde vieler Weiden- und Pappelarten. Durch das Ferment Emulsin sowie durch Speichel wird das Salicin in Traubenzucker und Saligenin gespalten.

$C^{13}H^{18}O^{7}$	+	$H^{2}O$	=	$C^{6}H^{12}O^{6}$	+	$C^{7}H^{8}O^{2}$
Salicin		Wasser		Traubenzucker		Saligenin

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht zerfällt es in Traubenzucker und Saliretin.

$C^{13}H^{18}O^{7}$	=	$C^{6}H^{12}O^{6}$	+	$C^{7}H^{6}O$
Salicin		Traubenzucker		Saliretin

Mit Kalihydrat geschmolzen verwandelt sich das Salicin in salicylsaures Kalium und Benzophenol.

$C^{13}H^{18}O^{7}$	+	KOH	=	$C^{6}H^{4}\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OK\end{matrix}\right.$	+	$C^{6}H^{5}.OH$	+	$4H^{2}O$
Salicin		Kaliumhydroxyd		Salicylsaures Kalium		Benzophenol		Wasser

Convolvulin (Rhodoretin).

$C^{31}H^{50}O^{16}$.

Es ist der in Aether unlösliche Bestandteil des Jalappenharzes. Durch Einwirken von Säuren oder Fermenten auf Convolvulin entsteht Traubenzucker und Convolvulinolsäure.

$C^{31}H^{50}O^{16}$	+	$5H^{2}O$	=	$C^{13}H^{24}O^{3}$	+	$3C^{6}H^{12}O^{6}$
Convolvulin		Wasser		Convolvulinolsäure		Traubenzucker

Deutsche Pharmac. Resina Jalapae.

Das Jalappenharz besteht vorzüglich aus Convolvulin, dem Jalapin nebst einige Harze beigemengt sind.

Prüfung. 1) Es sei braun, an den glänzenden Bruchrändern durchscheinend, leicht zerreiblich, in Weingeist leicht, aber in Schwefelkohlenstoff nicht löslich.

2) Es löse sich in 5 Teilen Ammoniak, indem convolvulinsaures Ammonium und etwas jalapinsaures Ammonium entstehen. Die Lösung gelatiniere nach dem Erkalten nicht und bleibe nach Uebersättigen mit Säuren klar. Ein Gelatinieren

würde fremde Harze anzeigen. Wird die ammoniakalische Lösung sogleich eingedampft, so mufs der Rückstand in Wasser löslich sein.

$$\underset{\text{Convolvulin}}{C^{31}H^{50}O^{16}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Convolvulinsaures Ammonium}}{C^{31}H^{53}(NH^4)O^{18}}$$

(Die ammoniakalische Lösung wird durch Säuren stets getrübt. Auch hinterläfst der Verdampfungsrückstand beim Behandeln mit Wasser stets eine geringe Menge Harz. Die Prüfung des Jalappenharzes ist daher besser auf folgende Weise vorzunehmen: 2 gr des Harzes erwärme man in einem etwa 200 ccm fassenden, wohlverschlossenen Glaskölbchen mit 10 gr Ammoniak 2 Stunden im Dampfbade, wobei eine Lösung entsteht, die beim Erkalten nicht gelatiniert und nach dem Uebersättigen mit Säuren sich nur schwach flockig trübt. Der Verdampfungsrückstand der ammoniakalischen Lösung löse sich bis auf sehr geringe Harzmengen in Wasser.)

Jalapin.

$C^{34}H^{56}O^{16}$.

Das Jalapin ist der wesentliche Bestandteil des Scammoniumharzes. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch das Ferment Emulsin geht das Jalapin in Traubenzucker und Jalapinol über.

$$\underset{\text{Jalapin}}{2C^{34}H^{56}O^{16}} + \underset{\text{Wasser}}{11H^2O} = \underset{\text{Traubenzucker}}{6C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Jalapinol}}{(2C^{16}H^{30}O^3 + H^2O)}$$

XII. Aromatische Verbindungen.

Die aromatischen Verbindungen leiten sich vom Benzol C^6H^6 und seinen Homologen ab und besitzen alle einen gemeinsamen, aus 6 Kohlenstoffatomen bestehenden Kern, der einen geschlossenen Ring bildet, indem die Kohlenstoffatome unter einander sich abwechselnd mit je einer und zwei Wertigkeiten binden, so dafs jedes Kohlenstoffatom noch eine freie Wertigkeit besitzt. Werden diese freien Wertigkeiten durch Wasserstoffatome ersetzt, so erhält man die Verbindung Benzol C^6H^6

```
                              H
     |                        |
     C                        C
    / \\                    / \\
  —C    C—              H—C    C—H
   ||   |                 ||   |
  —C    C—              H—C    C—H
    \\ /                    \\ /
     C                        C
     |                        |
                              H
  Benzolkern                Benzol
```

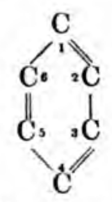
In dem Benzol lassen sich die Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen, wie Hydroxyl O H, Amid NH^2, Alkoholradicale substituieren (a); es entstehen dadurch Seitenketten, in welchen die Wasserstoffatome wiederum substituiert werden können (b); auch können die Wasserstoffatome sowohl in der Benzolgruppe wie in der Seitenkette gleichzeitig substituiert werden (c).

a. C^6H^5Cl Monochlorbenzol — $C^6H^5.OH$ Hydroxylbenzol (Phenol) — $C^6H^5.NH^2$ Amidobenzol — $C^6H^5.CH^3$ Methylbenzol (Toluol)

b. $C^6H^5.CH^2Cl$ Benzylchlorür — $C^6H^5.CH^2.OH$ Benzylalkohol

c. $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ CH^2Cl \end{matrix} \right.$ Chlorbenzylchlorid

Durch diese Substitutionen, sowie durch die verschiedene Stellung der substituierenden Elemente oder Atomgruppen am Benzolkern entstehen isomere Verbindungen. Um diese Stellung zur Anschauung zu bringen, bezeichnet man die Kohlenstoffatome des Benzolkerns mit den Zahlen 1 bis 6.



Wird im Benzol nur 1 Wasserstoff durch ein Element oder eine Atomgruppe vertreten, so ist es ganz gleichgiltig, welches von den 6 Wasserstoffatomen vertreten wird. Werden jedoch 2 Wasserstoffatome des Benzols substituiert, so können sich 3 isomere Verbindungen bilden, je nachdem die substituierenden Elemente oder Atomgruppen Stellung zu einander besitzen, und zwar sind folgende Fälle möglich:

1) Es werden die Wasserstoffatome zweier benachbarter Kohlenstoffatome, nämlich 1 und 2 substituiert. Man nennt solche Verbindungen Orthoverbindungen.

2) Zwischen den beiden substituierten Wasserstoffen liegt eine CH-Gruppe. Es findet Substitution der Wasserstoffe 1 und 3 statt. Man nennt diese Verbindungen Metaverbindungen.

3) Zwischen den substituierten Wasserstoffatomen liegen 2 CH-Gruppen; es werden die Wasserstoffatome 1 und 4 substituiert. Diese Verbindungen heifsen Para-Verbindungen.

Werden z. B. 2 Wasserstoffe des Benzols durch 2 Hydroxylgruppen OH substituiert, so können 3 isomere Körper entstehen,

nämlich Brenzcatechin oder Orthodioxybenzol, Resorcin oder Metadioxybenzol und Hydrochinon oder Paradioxybenzol. Alle 3 Körper besitzen die Formel $C^6H^4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$, stellen aber doch verschiedene Stoffe dar, weil die beiden Hydroxylgruppen verschiedene Stellung zu einander einnehmen können.

Werden 3 oder 4 Wasserstoffatome des Benzols substituiert und sind die substituierenden Elemente oder Atomgruppen alle einander gleich, so können sich je nach der Stellung derselben zu einander 3 isomere Verbindungen bilden.

Bei der Substituierung von 5 und 6 Wasserstoffatomen des Benzols durch gleichartige Elemente oder Atomgruppen kann sich nur je eine Verbindung bilden.

Sind die Substituenten teilweise oder vollständig ungleichartig, so können sich noch mehrere isomere Verbindungen bilden.

Es gibt auch aromatische Verbindungen, welche sich von 2 oder 3 Benzolgruppen ableiten, die sich verkettet haben; so das Naphtalin und Anthracen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe finden sich im Steinkohlentheer meist fertig gebildet vor. Unterwirft man den Steinkohlentheer einer fraktionierten Destillation, so geht bis etwa 160° leichtes Steinkohlentheeröl über. Dieses enthält Benzol C^6H^6, Toluol $C^6H^5.CH^3$, Xylol $C^6H^4.(CH^3)^2$, Trimethylbenzol $C^6H^3(CH^3)^3$ etc.

Zwischen 160 bis 300° geht schweres Steinkohlentheeröl über; es enthält besonders Phenol $C^6H^5.OH$, Kresol $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, Amidobenzol (Anilin) $C^6H^5.NH^2$ etc.

Zwischen 300 und 400° destillieren feste Kohlenwasserstoffe, wie Naphtalin $C^{10}H^8$, Anthracen $C^{14}H^{10}$, Pyren $C^{16}H^{10}$ etc.

Benzol (Phenylwasserstoff).

C^6H^6.

Darstellung. 1) Aus dem leichten Steinkohlentheeröl gewinnt man das Benzol, indem man ersteres mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit konzentrierter Natronlauge behandelt und zuletzt mit Wasser wäscht. Durch fraktionierte Destillation erhält man zwischen 80 und 90° ein Gemenge, das vorzüglich aus Benzol und Toluol besteht; durch starkes Abkühlen, wobei das Benzol erstarrt, werden beide Körper getrennt.

2) Künstlich erhält man Benzol durch Destillation eines Gemisches von Benzoesäure und Calciumhydroxyd. Es entsteht kohlensaures Calcium, Wasser und Benzol.

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{C^6H^5-CO.OH} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} = \underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + \underset{\text{Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)}}{CaCO^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Eigenschaften. 1) Das Benzol stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die angezündet mit russender Flamme verbrennt, sich mit absolutem Alkohol, Aether etc. mischt, in Wasser nicht löslich ist; Fette, Harze, ätherische Oele, Alkaloide, Jod, Phosphor, Schwefel löst es auf.

2) Läfst man Chlor oder Brom auf Benzol einwirken, so entstehen Chlor- oder Bromsubstitutionen, indem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch die Halogene vertreten werden (a). Die Jodsubstitutionen entstehen bei Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Benzol (b). Leitet man Chlorgas bei Sonnenlicht in Benzol, so bilden sich Additionsprodukte des Benzols, indem sich Chloratome an das Benzol anlagern, z. B.: Benzolhexachlorid $C^6H^6Cl^6$.

a. $$\underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + \underset{\text{Chlor}}{Cl^2} = \underset{\text{Chlorbenzol (Phenylchlorür)}}{C^6H^5Cl} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{HCl}$$

b. $$\underset{\text{Benzol}}{5C^6H^6} + \underset{\text{Jod}}{2J^2} + \underset{\text{Jodsäure}}{HJO^3} = \underset{\text{Jodbenzol (Phenyljodür)}}{5C^6H^5J} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

3) Beim Eintragen von Benzol in rauchende, abgekühlte Salpetersäure entstehen Nitroverbindungen, indem 1 oder mehrere Atome Wasserstoff des Benzols durch 1 oder mehrere Nitrogruppen NO^2 vertreten werden (a). Durch Reduktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung durch Wasserstoff in statu nascendi entstehen Azoverbindungen. Es sind dies Verbindungen, welche sich von der zweiwertigen Gruppe $-N=N-$ ableiten, deren beide freie Wertigkeiten durch je einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest gesättigt sind (b).

a. $$\underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO^3} = \underset{\text{Nitrobenzol (Künstl. Bittermandelöl)}}{C^6H^5(NO^2)} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Nitrobenzol}}{2[C^6H^5(NO^2)]} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4H^2} = \underset{\text{Azobenzol}}{C^6H^5-N=N-C^6H^5} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$$

4) Beim Erwärmen des Nitrobenzols mit Eisenfeile und Salzsäure verwandelt der frei werdende Wasserstoff das Nitrobenzol in Amidobenzol, indem sich die Gruppe NO^2 in NH^2 verwandelt (a). Das Amidobenzol, auch Anilin oder Phenylamin genannt, ist eine starke Base und verbindet sich mit Säuren zu krystallisierbaren Salzen; z. B.:

$C^6H^5.NH^2.HCl$ chlorwasserstoffsaures Anilin, $(C^6H^5.NH^2)^2H^2SO^4$ schwefelsaures Anilin etc.

Durch Oxydation verwandelt sich das Amidobenzol in Azobenzol (b) (Azoverbindungen siehe oben Nr. 3).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzol entsteht Diazobenzol. Die Diazoverbindungen enthalten die zweiwertige Gruppe —N=N—, deren eine freie Wertigkeit durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest gesättigt ist, während die andere Wertigkeit durch eine einwertige elektronegative Gruppe vertreten ist (c).

Läfst man salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzol einwirken, so entsteht Diazoamidobenzol (d).

a. $\underset{\text{Nitrobenzol}}{C^6H^5.NO^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H^2} = \underset{\text{Amidobenzol (Anilin)}}{C^6H^5.NH^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$

b. $\underset{\text{Amidobenzol}}{2(C^6H^5.NH^2)} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} = \underset{\text{Azobenzol}}{C^6H^5-N=N-C^6H^5} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$

c. $\underset{\text{Salpetersaures Anilin}}{C^6H^5.NH^2.HNO^3} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO^2} =$
$\underset{\text{Salpetersaures Diazobenzol}}{C^6H^5-N=N-O.NO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$

d. $\underset{\text{Amidobenzol}}{2C^6H^5.NH^2} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO^2} = \underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C^6H^5-N=N-NH-C^6H^5} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$

5) Wird Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so werden ein oder mehrere Wasserstoffatome durch eine entsprechende Anzahl einwertiger Atomgruppen SO^3H ersetzt und es entstehen Sulfonsäuren.

$\underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Benzosulfonsäure}}{C^6H^5.SO^3H} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$

Homologe des Benzols.

Werden ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols durch einwertige Alkoholradicale vertreten, so entstehen Homologe des Benzols, die zahlreiche isomere Verbindungen besitzen. Sie heifsen auch Alkylbenzole. Solche sind:

Toluol (Methylbenzol) $C^7H^8 = C^6H^5.CH^3$
Xylol (Dimethylbenzol) $C^8H^{10} = C^6H^4(CH^3)^2$
Mesitylen (Trimethylbenzol) $C^9H^{12} = C^6H^3(CH^3)^3$

etc.

Sie finden sich im Steinkohlentheer. Man unterscheidet Monoalkylbenzole, Dialkylbenzole und Trialkylbenzole, je nachdem 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Benzols durch einwertige Alkoholradicale vertreten sind.

In diesen Homologen können die Wasserstoffatome des Benzolkernes durch Chlor, Brom, Jod und durch die Atomgruppen NO^2, NH^2 substituiert werden und es entstehen Halogen-, Nitro- und Amidoderivate der Homologe des Benzols; z. B.:

$C^6H^4Cl.CH^3$ Monochlortoluol
$C^6H^4(NO^2).CH^3$ Nitrotoluol
$C^6H^4(NH^2).CH^3$ Amidotoluol.

Bei Einwirkung von Chlor und Brom auf die Homologe des Benzols in der Kälte substituieren die Halogene nur die Wasserstoffatome des Benzolkernes (a). Leitet man jedoch Chlor oder Brom in die siedenden Kohlenwasserstoffe, so findet Substitution der Wasserstoffe des Alkoholradicals, somit an der Seitenkette, statt (b).

a. $C^6H^5.CH^3 + Cl^2 = C^6H^4Cl.CH^3 + HCl$
Methylbenzol (Toluol) — Chlor — Monochlortoluol — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $C^6H^5.CH^3 + Cl^2 = C^6H^5.CH^2Cl + HCl$
Methylbenzol (Toluol) — Chlor — Benzylchlorid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

2. Phenole.

Die Phenole entstehen durch Vertretung von einem oder mehreren Atomen Wasserstoff im Benzol oder seinen Homologen und sind also als Hydroxylderivate des Benzols zu betrachten.

Je nach der Anzahl der Hydroxylgruppen unterscheidet man:

1) Einatomige Phenole:

$C^6H^5.OH$ Benzophenol

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.$ Kresol (Oxytoluol)

$C^6H^3\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\OH\end{matrix}\right.$ Xylenol

$C^6H^2\left\{\begin{matrix}(CH^3)^3\\OH\end{matrix}\right.$ Mesitol

$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\\OH\end{matrix}\right.$ Cymophenol

2) Zweiatomige Phenole:

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon

$C^6H^3(CH^3)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Orcin Homobrenzcatechin

3) Dreiatomige Phenole:

$C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Pyrogallol

Benzophenol (Phenol, Phenylsäure, Carbolsäure, Hydroxybenzol).

$C^6H^5.OH.$

Molekulargewicht = 94.

Darstellung. Der zwischen 160 und 200° überdestillierende Anteil des schweren Steinkohlentheers stellt die rohe Carbolsäure dar. Sie enthält aufser Phenol und seinen Homologen auch noch Harze, Naphtalin, Paraffin und andere Kohlenwasserstoffe. Zur Darstellung der reinen Carbolsäure wird die rohe Carbolsäure mit starker Natronlauge versetzt, wobei sich Phenolnatrium auflöst (a). Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich die meisten Kohlenwasserstoffe und Harze ab. Zur vollständigen Abscheidung der letzteren, sowie der Homologen des Benzols versetzt man die Lösung mit einer geringen Menge Schwefelsäure. Nach Entfernung dieser Beimengungen wird das Phenolnatrium durch Schwefelsäure zerlegt (b), das sich ausscheidende Phenol gewaschen und rektifiziert.

a. $C^6H^5.OH + NaOH = C^6H^5.ONa + H^2O$

Phenol (Carbolsäure); Natriumhydroxyd; Phenolnatrium (Natriumphenylat); Wasser

b. $2(C^6H^5.ONa) + H^2SO^4 = 2C^6H^5.OH + Na^2SO^4$

Phenolnatrium (Natriumphenylat); Schwefelsäure; Phenol (Carbolsäure); Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

Eigenschaften. 1) Das Phenol krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, Kali- und Natronlauge leicht löslich, damit Phenylate bildend.

2) Mit konzentrierter Schwefelsäure verbindet sich die Carbolsäure ohne Erwärmung zu Phenolsulfosäure.

$$C^6H^5.OH + H^2SO^4 = C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases} + H^2O$$

Phenol (Carbolsäure) (94); Schwefelsäure (98); Phenolsulfosäure (174); Wasser

3) Salpetersäure verwandelt das Phenol je nach der Dauer der Einwirkung in Mononitrophenol $C^6H^4(NO^2)(OH)$, Dinitrophenol $C^6H^3(NO^2)^2(OH)$ oder Trinitrophenol $C^6H^2(NO^2)^3(OH)$. Letztere Verbindung führt den Namen Pikrinsäure. Sie zeichnet sich durch stark bitteren Geschmack und durch die Eigenschaft, Wolle und Seide dauernd gelb zu färben, aus.

$$C^6H^5.OH + 3HNO^3 = C^6H^2(NO^2)^3(OH) + 3H^2O$$

Phenol (Carbolsäure); Salpetersäure; Trinitrophenol (Pikrinsäure); Wasser

4) Brom erzeugt in den verdünntesten Lösungen von Phenol einen weifsen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol.

$$C^6H^5.OH + 3Br^2 = C^6H^2Br^3.OH + 3HBr$$

Phenol (Carbolsäure) (94) — Brom (6 . 80) — Tribromphenol (Phenoltribromid) — Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)

5) Chlor verwandelt das Phenol je nach der Dauer der Einwirkung in Monochlor-, Dichlor- oder Trichlorphenol.

$$C^6H^5.OH + 3Cl^2 = C^6H^2Cl^3.OH + 3HCl$$

Phenol (Carbolsäure) — Chlor — Trichlorphenol — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Deutsche Pharmac. **Prüfung von Acidum carbolicum crudum.**

1) Gelbliche bis gelbbraune, klare, unangenehm brenzlich riechende, neutrale, in Wasser nicht völlig, leicht in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser.

2) Beim Schütteln von 10 Volumen derselben mit 90 Volumen einer Mischung aus gleichen Gewichtsteilen Natronlauge und Wasser darf sie nicht mehr als 1 Volumen flüssigen oder halbflüssigen Rückstandes hinterlassen. Das Natrium verbindet sich mit dem Phenol und Kresol der rohen Carbolsäure zu Phenylaten, die in Lösung gehen, während Harze und Kohlenwasserstoffe als eine braune Flüssigkeit sich an der Oberfläche ansammeln.

Formel siehe bei Darstellung des Benzophenols a.

3) Die alkalische Flüssigkeit von der oberen braunen Schichte (Nr. 2) getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, soll ein gelbliches bis gelbbraunes Oel abscheiden, welches die Reaktionen der Carbolsäure gibt und in dem 30fachen Volumen Wasser fast löslich ist.

Formel siehe bei Darstellung von Benzophenol b.

Prüfung von Acidum carbolicum.

1) Farblose oder kaum rötliche, eigentümlich, nicht unangenehm riechende, ätzend wirkende, flüchtige, aus dünnen, langen, zugespitzten Krystallen bestehende, neutrale Masse, welche bei 35 bis 44° zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit von dem spez. Gewicht 1,060 schmilzt, die bei etwa 180 bis 184° siedet, mit weifser Flamme ohne Rückstand verbrennt, in 20 Teilen Wasser, in jeder Menge Weingeist, Aether, Chloroform, Glycerin, Schwefelkohlenstoff und auch in Natronlauge unter Bildung von Phenolnatrium löslich ist (siehe bei Darstellung von Benzophenol a). Ist die wässerige Lösung trübe, so zeigt dieses die Anwesenheit von Kresol an, löst sich die Carbolsäure trübe in Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so ist zu viel Wasser zugegen.

2) 20 Teile Carbolsäure in 10 Teilen Weingeist gelöst geben mit 1 Teil Eisenchloridlösung eine schmutzig grüne Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser, sogar bis zu 1000 Teilen, noch eine schön violette, ziemlich beständige Färbung annimmt.

3) Brom erzeugt noch in einer Lösung von 1 Teil Carbolsäure in 50000 Teilen Wasser einen weifsen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Phenols Nr. 4.

Prüfung von Acidum carbolicum liquefactum.

1) Klare, farblose, nach Carbolsäure riechende Flüssigkeit, welche sich in 18 Teilen Wasser klar löst.

2) 1 gr des Präparats werde mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung dürfen nicht mehr als 51,6 bis 52,6 ccm verbraucht werden, um das Brom zu binden, welches aus der Mischung von je 50 ccm der volumetrischen Lösungen von Bromkalium und bromsaurem Kalium bei Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure frei wird.

Aus Bromkalium wird durch Schwefelsäure Bromwasserstoff (a), aus bromsaurem Kalium Bromsäure frei (b) unter Bildung von saurem schwefelsauren Kalium. Bromwasserstoff und Bromsäure zerlegen sich aber in Brom und Wasser (c). Kommt Carbolsäurelösung hinzu, so wird Tribromphenol gefällt (d).

Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, dafs Jodzinkstärkepapier durch die filtrierte Flüssigkeit nicht mehr gebläut wird. So lange nämlich noch freies Brom vorhanden, macht dieses aus dem Jodzink das Jod frei (e) und dieses geht mit dem Stärkemehl eine blaue Verbindung von Jodstärke ein.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des bromsauren Kaliums Nr. 4 a Seite 284.*
b. *Formel siehe ebenda Nr. 2 a Seite 283.*
c. *Formel siehe ebenda Nr. 4 c Seite 284.*
d. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Phenols Nr. 4.*

e. $ZnJ^2 + Br^2 = ZnBr^2 + J^2$
Jodzink (Zinkjodid) — Brom — Bromzink (Zinkbromid) — Jod

1000 ccm der bromsauren Kaliumlösung enthalten 1,667 gr bromsaures Kalium aufgelöst, demnach enthalten 50 ccm dieser Lösung $\frac{1,667}{20} = 0,0833$ gr bromsaures Kalium. 1 Molekül bromsaures Kalium (= 167) enthält 1 Atom Brom (= 80); es enthalten daher 0,0833 gr bromsaures Kalium:

$$\overset{KBrO^3}{167} : \overset{Br}{80} = \overset{KBrO^3}{0,0833} : x$$
$$x = 0,040 \text{ gr Brom.}$$

1000 gr Bromkaliumlösung enthalten 5,94 gr Bromkalium gelöst, demnach enthalten 50 ccm dieser Lösung $\frac{5,94}{20} = 0,297$ gr Bromkalium. In 1 Molekül Bromkalium (= 119) ist 1 Atom Brom (= 80) enthalten; 0,297 gr Bromkalium enthalten daher:

$$\overset{KBr}{119} : \overset{Br}{80} = \overset{KBr}{0,297} : x$$
$$x = 0,199 \text{ gr Brom.}$$

Diese Menge Brom (0,040 + 0,199 = 0,239 gr) wird durch die Schwefelsäure aus dem bromsauren Kalium und Bromkalium frei gemacht.

1 Molekül Carbolsäure (= 94) wird durch 6 Atome Brom (= 6 . 80) gefällt; demnach fällen 0,239 gr Brom:

$$\overset{3Br^2}{480} : \overset{C^6H^5.OH}{94} = \overset{Br}{0,239} : x$$
$$x = 0,04689 \text{ gr Carbolsäure.}$$

Die Pharmacopoe verlangt, dafs zur Fällung des ausgeschiedenen Broms 51,6 bis 52,6 ccm der Carbolsäurelösung (1 : 1000) verbraucht werden sollen. Da das Präparat aus 100 Teilen Carbolsäure und 10 Teilen Wasser bestehen soll, so enthält 1 gr des Präparats:

$$110 : 100 = 1 : x; \quad x = 0,909 \text{ gr Carbolsäure}$$

und 51,6 bis 52,6 ccm des 1 : 1000 verdünnten Präparats:

$$\left.\begin{array}{l} 51,6 \times 0,000909 = 0,0469 \text{ gr} \\ 52,6 \times 0,000909 = 0,0478 \text{ gr} \end{array}\right\} \text{Carbolsäure.}$$

Oesterr. Pharmac. Prüfung von Acidum carbolicum.

(Acidum phenylicum. Phenolum.)

Sie stellt nadelförmige, farblose, mit der Zeit bräunlich werdende Krystalle dar, die durch Anziehung von Feuchtigkeit zerfliefsen, bei ungefähr 33° schmelzen, bei 187° sieden, in 20 Teilen Wasser, in jedem Verhältnis in Weingeist und Aether, jedoch auch in Glycerin, in fixen und flüchtigen Oelen löslich sind. Spez. Gew. 1,065. Sie erteilt einer wässerigen Eisenchloridlösung eine blaue Färbung.

Phenolsulfosaures Zink.

(Zincum sulfocarbolicum. Zinksulfophenolat.)

$$\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2 Zn + 8H^2O.$$

Molekulargewicht = 555.

Darstellung. Eine Mischung von 100 Teilen Carbolsäure und 110 Teilen konzentrierter Schwefelsäure erhitze man so lange im Wasserbade, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Es bildet sich Phenolsulfosäure (a). Die mit Wasser verdünnte Lösung sättige man mit kohlensaurem Calcium; es entweicht Kohlensäureanhydrid, die überschüssige Schwefelsäure wird als schwefelsaures Calcium gefällt und phenolsulfosaures Calcium ist in Lösung (b), die mit einer Lösung von schwefelsaurem Zink versetzt wird. Schwefelsaures Calcium wird gefällt, während phenolsulfosaures Zink gelöst ist (c). Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heifsem Alkohol ausgezogen und die Lösung zur Krystallisation gebracht.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Phenols Nr. 2.*

b. $$2\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3H\end{matrix}\right.\right) + CaCO^3 =$$

Phenolsulfosäure (2 . 174) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) (100)

$$\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2 Ca + CO^2 + H^2O$$

Phenolsulfosaures Calcium (386) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

c. $$\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2 Ca + ZnSO^4.7H^2O + H^2O =$$

Phenolsulfosaures Calcium (386) — Schwefelsaures Zink (Zinksulfat) (287) — Wasser

$$\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2 Zn.8H^2O + CaSO^4$$

Phenolsulfosaures Zink (555) — Schwefelsaures Calcium (Calciumsulfat)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Zincum sulfocarbolicum.**

1) Farblose, durchsichtige, an der Luft leicht verwitternde Säulen oder Tafeln, leicht löslich in dem doppelten Gewichte Wasser oder Weingeist zu einer schwach sauer reagierenden, auf Zusatz von Eisenchloridlösung sich violett färbenden Flüssigkeit.

2) Die wässerige Lösung (1 = 10) werde durch verdünnte Schwefelsäure und auch durch oxalsaures Ammonium nicht, durch salpetersaures Baryum nur wenig getrübt. Enthält das Präparat phenolsulfosaures Baryum, so erzeugt Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a); ist phenolsulfosaures Calcium zugegen, so erzeugt oxalsaures Ammonium einen Niederschlag

von oxalsaurem Calcium (b); schwefelsaures Zink wird durch salpetersaures Baryum angezeigt (c).

a. $\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2Ba + H^2SO^4 = BaSO^4 + 2\,C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3H\end{matrix}\right.$

Phenolsulfosaures Baryum — Schwefelsäure — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Phenolsulfosäure

b. $\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2Ca + \begin{matrix}CO.O(NH^4)\\|\\CO.O(NH^4)\end{matrix} + H^2O =$

Phenolsulfosaures Calcium — Oxalsaures Ammonium (Ammoniumoxalat) — Wasser

$\left(\begin{matrix}CO.O\\|\\CO.O\end{matrix}\!>\!Ca + H^2O\right) + 2\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3(NH^4)\end{matrix}\right.\right]$

Oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) — Phenolsulfosaures Ammonium

c. *Formel siehe bei Prüfung von Zincum sulfuricum Nr. 1 Seite 454.*

3) Die wässerige Lösung gebe auf Zusatz von überschüssigem Schwefelammonium einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink (a). Ist der Niederschlag dunkel, so sind fremde Metalle, wie Kupfer, Blei zugegen (b). Das Filtrat hinterlasse beim Eindampfen einen Rückstand, der bei starker Hitze vollkommen flüchtig ist. Ein Glührückstand würde Salze der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle anzeigen.

a. $\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2Zn + 2(NH^4)HS =$

Phenolsulfosaures Zink — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)

$ZnS + 2\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3(NH^4)\end{matrix}\right.\right] + H^2S$

Schwefelzink (Zinksulfid) — Phenolsulfosaures Ammonium — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

b. $\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2Cu + 2(NH^4)HS =$

Phenolsulfosaures Kupfer — Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium)

$CuS + 2\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3(NH^4)\end{matrix}\right.\right] + H^2S$

Schwefelkupfer (Kupfersulfid) — Phenolsulfosaures Ammonium — Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)

4) 100 Teile geben beim Glühen annähernd 14,6 Teile Zinkoxyd. 1 Molekül krystall. phenolsulfosaures Zink (= 555) entspricht 1 Molekül Zinkoxyd (= 81,2); 100 Teile des Präparats entsprechen daher:

555 : 81,2 = 100 : x; x = 14,6 Teile Zinkoxyd.

Cymophenol (Methylpropylphenol; Thymolum).

$$C^{10}H^{13}.OH = C^6H^3\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\\OH\end{matrix}\right.$$

Vorkommen. Das Thymol findet sich neben den beiden Kohlen-

wasserstoffen Cymol $C^{10}H^{14}$ und Thymen $C^{10}H^{16}$ in dem ätherischen Oele von Thymus vulgaris und einigen anderen Pflanzen.

Darstellung. Man stellt das Thymol aus dem Thymianöl dar, indem dasselbe mit erwärmter Natronlauge geschüttelt wird, wobei Thymolnatrium in Lösung geht und die Kohlenwasserstoffe etc. ausgeschieden werden (a). Die Lösung des Thymolnatriums wird durch Salzsäure zerlegt (b), das sich ausscheidende Thymol entwässert, rektifiziert und zur Krystallisation gebracht.

$$\text{a.}\quad \underset{\substack{\text{Cymophenol}\\ \text{(Thymol)}}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\ CH^3\\ OH\end{array}\right.} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{Thymolnatrium}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\ CH^3\\ ONa\end{array}\right.} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Thymolnatrium}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\ CH^3\\ ONa\end{array}\right.} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffchlorid)}}}{HCl} = \underset{\substack{\text{Cymophenol}\\ \text{(Thymol)}}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\ CH^3\\ OH\end{array}\right.} + \underset{\substack{\text{Chlornatrium}\\ \text{(Natriumchlorid)}}}{NaCl}$$

Deutsche Pharmac. Prüfung von Thymolum.

1) Ansehnliche, farblose, durchsichtige, nach Thymian riechende, aromatisch schmeckende Krystalle, welche bei 50 bis 52° schmelzen, bei 228 bis 230° sieden, in Wasser untersinken und nach dem Schmelzen auf Wasser schwimmen. Sie lösen sich in weniger als dem gleichen Gewichte Weingeist, Aether, Chloroform, in 2 Teilen Natronlauge (zu Thymolnatrium), in 1100 Teilen Wasser und sind mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

2) In dem 4fachen Gewichte Schwefelsäure löst sich das Thymol in der Kälte mit gelblicher, beim gelinden Erwärmen rosenrot werdender Farbe, indem Thymolsulfosäure entsteht.

$$\underset{\text{Thymol}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\ CH^3\\ OH\end{array}\right.} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Thymolschwefelsäure}}{C^6H^2(SO^3H)\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\ CH^3\\ OH\end{array}\right.} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

3) Giefst man die Lösung der Thymolschwefelsäure (Nr. 2), in das 10fache Volumen Wasser und digeriert sie zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit einer überschüssigen Menge Bleiweifs (basisch kohlensaures Blei), so färbt sich das Filtrat auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid schön violettblau.

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{3H^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Basisch kohlensaures Blei}\\ \text{(Basisches Bleicarbonat)}}}{2PbCO^3.Pb(OH)^2} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\ \text{Blei}\\ \text{(Bleisulfat)}}}{3PbSO^4} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\ \text{anhydrid}\\ \text{(Kohlendioxyd)}}}{2CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$$

4) Die wässerige Lösung wird durch Bromdampf weifs gefällt, indem sich Tribromthymol bildet. Die Fällung ist milchig, während Phenol mit Brom eine krystallinische Fällung gibt.

$$\underset{\text{Thymol}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\ CH^3\\ OH\end{array}\right.} + \underset{\text{Brom}}{3Br^2} = \underset{\text{Tribromthymol}}{C^6Br^3\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\ CH^3\\ OH\end{array}\right.} + \underset{\substack{\text{Brom-}\\ \text{wasserstoff}\\ \text{(Wasserstoff-}\\ \text{bromid)}}}{3HBr}$$

5) Die wässerige Lösung sei neutral und werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Phenol wird dadurch violettblau gefärbt.

6) In offener Schale der Wasserbadwärme ausgesetzt, sei es flüchtig.

Carvol.

$C^{10}H^{13}.OH.$

Das Carvol, welches isomer mit dem Thymol ist, stellt den sauerstoffhaltigen Bestandteil des Kümmelöls dar, der erst über 200⁰ siedet.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Oleum Carvi.

1) Blafsgelbliche oder farblose, bei 224⁰ in volles Sieden gelangende Flüssigkeit von feinstem Kümmelgeruche. Spez. Gew. nicht unter 0,91.

2) Mit gleich viel Weingeist verdünnt, wird das Kümmelöl durch einen Tropfen Eisenchlorid schwach violett oder rötlich gefärbt.

3) 10 Teile Kümmelöl, mit 8 Teilen Weingeist und 1 Teil Ammoniak vermischt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, erstarren zu einer weifsen Krystallmasse von Schwefelwasserstoff-Carvol.

$$2C^{10}H^{13}.OH + H^2S = (C^{10}H^{13}.OH)^2H^2S$$

Carvol; Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid); Schwefelwasserstoff-Carvol

---

Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon.

Diese 3 Körper sind isomer und besitzen die Formel $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ (Bihydroxylbenzol) siehe Seite 866.

Das Brenzcatechin (Pyrocatechin, Orthodioxybenzol) entsteht bei der trockenen Destillation des Catechu, Kino etc., bei der Einwirkung von schmelzendem Alkali auf Benzoeharz, Guajakharz etc.

Das Resorcin (Metadioxybenzol) wird beim Schmelzen von Ammoniakgummi, Galbanum, Asa foetida und anderen Harzen mit Aetzkali gebildet.

Das Hydrochinon (Paradioxybenzol) entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure, bei der Oxydation des Anilins mittels Chromsäure, bei der Reduktion des Chinons mit Schwefligsäureanhydrid (a). Das Chinon bildet sich bei der Oxydation von Anilin (Amidobenzol), Chinasäure etc. mit verdünnter Chromsäurelösung (b).

a. $$C^6H^4O^2 + SO^2 + 2H^2O = C^6H^4(OH)^2 + H^2SO^4$$

Chinon; Schwefligsäureanhydrid (Schwefeldioxyd); Wasser; Hydrochinon; Schwefelsäure

b. $$C^6H^5(NH^2) + O^2 = C^6H^4O^2 + NH^3$$

Amidobenzol (Anilin); Sauerstoff; Chinon; Ammoniak

Buchentheerkreosot.

Das Buchentheerkreosot, das durch Rektification des Buchenholztheers, Ausschütteln desselben mit Natronlauge und Zersetzung des gebildeten Kreosotnatriums mittels Schwefelsäure gewonnen wird, enthält als Hauptbestandteil:

Brenzcatechin-Monomethyläther $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OCH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$
(Guajacol)

das auch bei der trockenen Destillation des Guajakharzes gebildet wird, und

Homobrenzcatechin-Methyläther $C^6H^3(CH^3) \left\{ \begin{matrix} OCH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$
(Kreosol oder Homoguajacol)

Deutsche Pharmac. Prüfung von Kreosotum.

1) Eine neutrale, klare, schwach gelbliche, selbst im Sonnenlichte sich kaum bräunende, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, rauchartigem Geruche und brennendem Geschmacke. Spez. Gew. 1,03 bis 1,08.

2) Das Kreosot destilliert gröfstenteils zwischen 205 und 220°, erstarrt selbst bei — 20° noch nicht und kann mit Aether, Weingeist und Schwefelkohlenstoff klar gemischt werden, gibt aber erst mit etwa 120 Teilen heifsen Wassers eine klare Lösung, welche sich beim Erkalten trübt und allmählich unter Abscheidung von Oeltropfen wieder klar wird. Die von letzteren getrennte Lösung wird durch Brom rotbraun und harzig gefällt, nimmt auf Zusatz von sehr wenig Eisenchlorid unter Trübung eine graugrüne oder schnell vorübergehende blaue Färbung an und wird schliefslich schmutzigbraun unter Abscheidung von ebenso gefärbten Flocken. Bei Gegenwart von Carbolsäure entsteht eine dauernd blaue Flüssigkeit; sind fremde Theeröle vorhanden, so entsteht sogleich eine rotbraune Trübung.

3) Mit gleich viel Natronlauge gebe das Kreosot eine klare Mischung, indem sich Guajacol- und Kreosol-Natrium bildet. Bei Gegenwart fremder Theeröle färbt sich die Lösung dunkel und beim Verdünnen derselben mit viel Wasser scheidet sich übelriechender Theer ab.

$$\underset{\text{Guajacol}}{C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OCH^3 \\ OH \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Kreosol}}{C^6H^3(CH^3) \left\{ \begin{matrix} OCH^3 \\ OH \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} =$$

$$\underset{\text{Guajacol-Natrium}}{C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OCH^3 \\ ONa \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Kreosol-Natrium}}{C^6H^3(CH^3) \left\{ \begin{matrix} OCH^3 \\ ONa \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

4) Beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Collodium darf keine Gallertbildung eintreten. Carbolsäure scheidet aus dem Collodium Nitrocellulose aus.

5) Beim Schütteln von 2 Volumen Kreosot mit 20 Volumen Ammoniak werde das Volumen des ersteren höchstens auf 1,5 Volumen vermindert. Ist Carbolsäure (Phenol) zugegen, so ist die Löslichkeit eine viel gröfsere, indem sich Phenol-Ammonium bildet.

$$\underset{\substack{\text{Benzolphenol} \\ \text{(Carbolsäure)}}}{C^6H^5.OH} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} = \underset{\substack{\text{Phenol-Ammonium} \\ \text{(Ammoniumphenylat)}}}{C^6H^5.O(NH^4)}$$

6) In dem 3fachen Volumen eines Gemisches aus 3 Teilen Glycerin und 1 Teil Wasser sei das Kreosot fast unlöslich. Eine gröfsere Löslichkeit würde Carbolsäure anzeigen.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Kreosotum.**

Oelige, anfänglich farblose, allmählich gelblich werdende Flüssigkeit von eigentümlich stark empyreumatischem Geruche, die sich in 100 Teilen Wasser, sehr leicht in Weingeist und in Aether löst. Bei 203° fängt sie zu kochen an, das spezifische Gewicht schwankt zwischen 1,037—1,086. Sie färbt eine Auflösung von Eisenchlorid, zum Unterschied von Carbolsäure, nicht blau, auf Zusatz von Weingeist aber entsteht eine grüne Färbung. Bei einer Temperatur von —20° wird es noch nicht starr.

Pyrogallol (Pyrogallussäure; Trihydroxylbenzol).

$$C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Darstellung. Wird Gallussäure, welche man durch Kochen von Gallusgerbsäure (Tannin) mit verdünnter Schwefelsäure erhält, einer Sublimation bei 200 bis 210° unterworfen, so zerfällt sie in Pyrogallussäure und Kohlensäureanhydrid.

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C^6H^2 \left\{ \begin{matrix} (OH)^3 \\ CO.OH \end{matrix} \right.} = \underset{\text{Pyrogallussäure}}{C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)}}{CO^2}$$

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum pyrogallicum.**

1) Sehr leichte, weifse, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmacke, die sich in 2,3 Teilen Wasser zu einer klaren, farblosen und neutralen Flüssigkeit, auch in Weingeist und Aether auflösen. Sie schmelzen bei 131° und sublimieren bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand.

2) Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge schnell gebräunt, indem die Pyrogallussäure aus der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und sich in Kohlensäureanhydrid, Essigsäure und braune Substanzen zerlegt.

3) Die wässerige Lösung wird durch eine frisch bereitete Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (1 = 3) tief indigblau, durch Eisenchloridlösung braunrot gefärbt.

4) Aus einer Lösung von salpetersaurem Silber scheidet sie fast sofort Silber ab, indem sie zu Essigsäure und Oxalsäure oxydiert wird.

$$\underset{\text{Pyrogallussäure}}{C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Salpetersaures Silber (Silbernitrat)}}{6AgNO^3} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O} =$$

$$\underset{\text{Silber}}{3Ag^2} + \underset{\text{Essigsäure}}{2CH^3-CO.OH} + \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO^3}$$

---

3. Aromatische Alkohole.

Wird der Wasserstoff eines aromatischen Kohlenwasserstoffes durch ein Alkoholradical vertreten und ein Wasserstoff des letzteren durch Hydroxyl OH substituiert, so erhält man einen aromatischen Alkohol. Sie sind mit den Phenolen isomer, unterscheiden sich aber von denselben dadurch, dafs bei den Phenolen die Hydroxylgruppe direkt an den Benzolkern angelagert ist (a). Durch Oxydation gehen sie zuerst in Aldehyde (b) und dann in Säuren über (c).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Kresol}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.} \quad \text{isomer mit} \quad \underset{\text{Benzylalkohol}}{C^6H^5.CH^2.OH}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Benzylalkohol}}{C^6H^5.CH^2.OH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Benzylaldehyd}}{C^6H^5.COH} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\text{c.}\quad \underset{\text{Benzylaldehyd}}{C^6H^5.COH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Benzoesäure}}{C^6H^5.CO.OH}$$

4. Aldehyde.

Benzaldehyd (Benzoylhydrür; Aetherisches Bittermandelöl).

$$C^6H^5.COH.$$

Bildung und Darstellung. 1) Bei der Oxydation des Benzylalkohols (a) oder der Zimmtsäure (b) mittels dichromsauren Kaliums und Schwefelsäure entsteht Benzaldehyd.

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Benzylalkohol}}{3(C^6H^5.CH^2.OH)} + \underset{\substack{\text{Dichromsaures}\\\text{Kalium}\\\text{(Kaliumdichromat)}}}{K^2Cr^2O^7} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H^2SO^4} =$$

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{3(C^6H^5.COH)} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Chromoxyd-Kalium}\\\text{(Kaliumchromisulfat)}}}{K^2Cr^2(SO^4)^4} + \underset{\text{Wasser}}{7H^2O}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\text{Zimmtsäure}}{3(C^6H^5.CH=CH-CO.OH)} + \underset{\substack{\text{Dichromsaures}\\\text{Kalium}\\\text{(Kaliumdichromat)}}}{4K^2Cr^2O^7} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{16H^2SO^4} =$$

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{3(C^6H^5.COH)} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Chromoxyd-Kalium}\\\text{(Kaliumchromisulfat)}}}{4K^2Cr^2(SO^4)^4} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}\\\text{(Kohlendioxyd)}}}{6CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{19H^2O}$$

2) Aus dem blausäurehaltigen Bittermandelöl, das durch Einwirkung des Fermentes Emulsin auf das in den bitteren Mandeln, den Pfirsich- und Pflaumenkernen, den Blättern des Kirschlorbeerbaumes etc. enthaltene Amygdalin entsteht (a), wird reines Benzaldehyd erhalten,

indem man dasselbe mit Kalkmilch und etwas Eisenchlorür schüttelt. Das Calciumhydroxyd zerlegt den Benzaldehyd-Cyanwasserstoff, indem sich Cyancalcium bildet und Benzaldehyd frei wird (b). Gleichzeitig setzt sich das Calciumhydroxyd mit dem Eisenchlorür um in Chlorcalcium und Eisenhydroxydul, das sich durch den Sauerstoff der Luft teilweise in Eisenhydroxyd verwandelt (c). Das Gemenge von Eisenhydroxydul und Eisenhydroxyd bildet mit dem Cyancalcium Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) und Calciumhydroxyd (d). Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht das Benzaldehyd über.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Aqua Amygdalar. amar. Seite 239.*

b. $2(C^6H^5.COH + HCN)$ (Benzaldehyd-Cyanwasserstoff) $+$ $Ca(OH)^2$ (Calciumhydroxyd) $=$
$2(C^6H^5.COH)$ (Benzaldehyd) $+$ $Ca(CN)^2$ (Cyancalcium (Calciumcyanid)) $+$ $2H^2O$ (Wasser)

c. $7FeCl^2$ (Eisenchlorür (Ferrochlorid)) $+$ $7Ca(OH)^2$ (Calciumhydroxyd) $+$ $2H^2O$ (Wasser) $+$ O^2 (Sauerstoff) $=$
$3Fe(OH)^2$ (Eisenhydroxydul) $+$ $2Fe^2(OH)^6$ (Eisenhydroxyd) $+$ $7CaCl^2$ (Chlorcalcium (Calciumchlorid))

d. $3Fe(OH)^2$ (Eisenhydroxydul) $+$ $2Fe^2(OH)^6$ (Eisenhydroxyd) $+$ $9Ca(CN)^2$ (Cyancalcium (Calciumcyanid)) $=$
$[Fe(CN)^6]^3Fe^4$ (Eisencyanürcyanid (Berlinerblau)) $+$ $9Ca(OH)^2$ (Calciumhydroxyd)

3) Man leitet Chlor in siedendes Toluol (Methylbenzol), wobei sich Benzylchlorid bildet (a). Kocht man dieses mit Wasser und salpetersaurem Blei einige Zeit in einer Retorte, die mit Rückflufskühler versehen, so bildet sich Chlorblei und Benzaldehyd (b), das man zuletzt mit Wasserdämpfen überdestilliert.

a. $C^6H^5.CH^3$ (Toluol (Methylbenzol)) $+$ Cl^2 (Chlor) $=$ $C^6H^5.CH^2Cl$ (Benzylchlorid) $+$ HCl (Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid))

b. $2(C^6H^5.CH^2Cl)$ (Benzylchlorid) $+$ $Pb(NO^3)^2$ (Salpetersaures Blei (Bleinitrat)) $+$ $2H^2O$ (Wasser) $=$
$PbCl^2$ (Chlorblei (Bleichlorid)) $+$ $2(C^6H^5.COH)$ (Benzaldehyd) $+$ $2HNO^3$ (Salpetersäure) $+$ $2H^2$ (Wasserstoff)

Eigenschaften. 1) Das Benzaldehyd stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel dar, das sich in Wasser nur wenig löst, leicht aber in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet es sich zu krystallisierbaren Verbindungen, wie $(C^6H^5.COH + KHSO^3)$.

2) Wasserstoff in statu nascendi verwandelt das Benzaldehyd in Benzylalkohol.

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C^6H^5.COH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C^6H^5.CH^2.OH}$$

3) Der Benzaldehyd geht durch Oxydation leicht in Benzoesäure über.

Formel siehe bei den aromatischen Alkoholen c Seite 879.

4) Wird Benzaldehyd mit weingeistiger Kalilauge erhitzt, so findet Reduktion und Oxydation desselben statt, indem sich Benzylalkohol und benzoesaures Kalium bildet.

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2(C^6H^5.COH)} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C^6H^5.CH^2.OH} + \underset{\text{Benzoesaures Kalium}}{C^6H^5.CO.OK}$$

Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd; salicylige Säure).

$$C^6H^4\begin{Bmatrix}OH\\COH\end{Bmatrix}$$

Darstellung. 1) Wird Saligenin, das durch Einwirkung von Emulsin auf Salicin erhalten wird (siehe Seite 863), oxydiert, so geht es in Oxybenzaldehyd über.

$$\underset{\text{Saligenin (Oxybenzylalkohol)}}{C^6H^4\begin{Bmatrix}OH\\CH^2.OH\end{Bmatrix}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Oxybenzaldehyd}}{C^6H^4\begin{Bmatrix}OH\\COH\end{Bmatrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) Beim Kochen von Chloroform, konzentrierter Kalilauge und Benzophenol in einer Retorte mit Rückflußkühler entsteht Kaliumoxybenzaldehyd (a). Fügt man sodann Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, so scheidet sich Oxybenzaldehyd aus (b), das mit Wasserdämpfen überdestilliert wird.

a. $$\underset{\text{Benzophenol (Carbolsäure)}}{C^6H^5.OH} + \underset{\text{Trichlormethan (Chloroform)}}{CHCl^3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{4KOH} =$$

$$\underset{\text{Kaliumoxybenzaldehyd}}{C^6H^4\begin{Bmatrix}OK\\COH\end{Bmatrix}} + \underset{\text{Chlorkalium (Kaliumchlorid)}}{3KCl} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Kaliumoxybenzaldehyd}}{C^6H^4\begin{Bmatrix}OK\\COH\end{Bmatrix}} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{HCl} = \underset{\text{Oxybenzaldehyd}}{C^6H^4\begin{Bmatrix}OH\\COH\end{Bmatrix}} + \underset{\text{Chlorkalium (Kaliumchlorid)}}{KCl}$$

5. Aromatische Säuren.

Benzoesäure.

$$C^7H^6O^2 = C^6H^5-CO.OH.$$

Molekulargewicht = 122.

Vorkommen. Die Benzoesäure findet sich teils im freien Zustande, teils als zusammengesetzter Aether im Benzoeharze, dann im Tolubalsam, im Storax und in mehreren Harzen.

Bildung und Darstellung. 1) Die Benzoesäure bildet sich bei der Oxydation von Benzylalkohol (a), Benzaldehyd (b), Zimmtsäure (c) etc. durch verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure.

a. $$\underset{\text{Benzylalkohol}}{3(C^6H^5.CH^2.OH)} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO^3} =$$
$$\underset{\text{Benzoesäure}}{3(C^6H^5-CO.OH)} + \underset{\text{Wasser}}{5H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{4NO}$$

b. $$\underset{\text{Benzaldehyd}}{3(C^6H^5.COH)} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} =$$
$$\underset{\text{Benzoesäure}}{3(C^6H^5-CO.OH)} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO}$$

c. $$\underset{\text{Zimmtsäure}}{3(C^6H^5.CH=CH-CO.OH)} + \underset{\text{Salpetersäure}}{10HNO^3} =$$
$$\underset{\text{Benzoesäure}}{3(C^6H^5-CO.OH)} + \underset{\text{Wasser}}{8H^2O} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)}}{6CO^2} + \underset{\text{Stickoxyd}}{10NO}$$

2) Auf trockenem Wege stellt man Benzoesäure dar durch Sublimation des Benzoeharzes.

3) Man digeriert gepulvertes Benzoeharz mit Calciumhydroxyd und Wasser und kocht das Gemenge einige Zeit, wobei benzoesaures Calcium in Lösung geht (a). Die colierte und filtrierte Lösung säure man mit Salzsäure stark an; beim Erkalten krystallisiert Benzoesäure heraus (b).

a. $$\underset{\text{Benzoesäure}}{2(C^6H^5-CO.OH)} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} =$$
$$\underset{\text{Benzoesaures Calcium}}{(C^6H^5-CO.O)^2Ca} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

b. $$\underset{\text{Benzoesaures Calcium}}{(C^6H^5-CO.O)^2Ca} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)}}{2HCl} =$$
$$\underset{\text{Chlorcalcium (Calciumchlorid)}}{CaCl^2} + \underset{\text{Benzoesäure}}{2(C^6H^5-CO.OH)}$$

4) Man läfst Pferde- oder Rinderharn, welcher Hippursäure an Natrium und Calcium gebunden enthält, faulen, wodurch die Hippur-

säure in Glycocoll und Benzoesäure zerfällt (a); letztere bleibt an Natrium und Calcium gebunden. Nachdem man die Lösung durch Kalkmilch geklärt und konzentriert hat, säuert man mit Salzsäure an; es scheidet sich Benzoesäure aus (b).

a. $\left(CH^2\begin{smallmatrix} NH.C^7H^5O \\ CO.O \end{smallmatrix}\right)^2 Ca + 2H^2O =$

Hippursaures Calcium — Wasser

$2\left(CH^2\begin{smallmatrix} NH^2 \\ CO.OH \end{smallmatrix}\right) + (C^6H^5-CO.O)^2Ca$

Glycocoll (Amidoessigsäure) — Benzoesaures Calcium

b. *Formel siehe oben Nr. 3 b.*

5) Künstliche Benzoesäure wird erhalten aus dem Naphtalin. Man oxydiert dasselbe mit Salpetersäure zu Phtalsäure (a) und sättigt letztere mit Calciumhydroxyd, wodurch phtalsaures Calcium entsteht (b). Mengt man dieses mit Calciumhydroxyd und erhitzt das Gemenge einige Stunden bei Luftabschlufs auf 300 bis 350°, so entsteht benzoesaures und kohlensaures Calcium (c). Ersteres wird durch Salzsäure zerlegt (d).

a. $C^{10}H^8 + 6HNO^3 =$

Naphtalin — Salpetersäure

$C^6H^4\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} + 2CO^2 + 4H^2O + 6NO$

Phtalsäure — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser — Stickoxyd

b. $C^6H^4\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} + Ca(OH)^2 =$

Phtalsäure — Calciumhydroxyd

$C^6H^4\begin{cases} CO.O \\ CO.O \end{cases}\!\!>Ca + 2H^2O$

Phtalsaures Calcium — Wasser

c. $2\left[C^6H^4\begin{cases} CO.O \\ CO.O \end{cases}\!\!>Ca\right] + Ca(OH)^2 =$

Phtalsaures Calcium — Calciumhydroxyd

$(C^6H^5-CO.O)^2Ca + 2CaCO^3$

Benzoesaures Calcium — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat)

d. *Formel siehe oben Nr. 3 b.*

6) Künstliche Benzoesäure erhält man auch aus dem Toluol. Man leitet in siedendes Toluol längere Zeit Chlor ein; es bildet sich

Benzotrichlorid (a). Wird dieses mit Wasser einige Zeit auf 140 bis 150° erhitzt, so spaltet es sich unter Mitwirkung von Wasser in Benzoesäure und Chlorwasserstoff (b).

a. $C^6H^5.CH^3 + 3Cl^2 = C^6H^5.CCl^3 + 3HCl$

Toluol (Methylbenzol) — Chlor — Benzotrichlorid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $C^6H^5.CCl^3 + 2H^2O = C^6H^5-CO.OH + 3HCl$

Benzotrichlorid — Wasser — Benzoesäure — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

Eigenschaften. 1) Die krystallisierte und sublimierte Benzoesäure bildet weifse, seidenglänzende Krystalle, die beim Erhitzen schmelzen und sich dann vollständig verflüchtigen. Sie ist in Wasser schwierig, leichter in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst Benzoesäure ohne Schwärzung und Zersetzung auf.

2) Wird Benzoesäure mit überschüssigem Calciumhydroxyd erhitzt, so zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure, welche sich mit dem Calcium zu kohlensaurem Calcium vereinigt.

$C^6H^5-CO.OH + Ca(OH)^2 = C^6H^6 + CaCO^3 + H^2O$

Benzoesäure — Calciumhydroxyd — Benzol — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Wasser

3) Durch Reduktion mittels Wasserstoff in statu nascendi wird sie zu Benzaldehyd (a) und weiter zu Benzylalkohol (b).

a. $C^6H^5-CO.OH + H^2 = C^6H^5-COH + H^2O$

Benzoesäure — Wasserstoff — Benzaldehyd — Wasser

b. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Benzaldehyds Nr. 2.*

Deutsche Pharmac. Prüfung von Acidum benzoicum.

1) Durch Sublimation aus der Benzoe bereitete, gelbliche bis gelblichbraune Blättchen oder nadelförmige Krystalle von seidenartigem Glanze, benzoeähnlichem und zugleich empyreumatischem Geruche, in 372 Teilen Wasser, reichlich in Weingeist, Aether und Chloroform löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

2) Im Glasröhrchen erhitzt, schmelzen sie zuerst zu einer gelben bis schwach bräunlichen Flüssigkeit und sublimieren dann vollständig oder mit Hinterlassung eines geringen braunen Rückstandes.

3) Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid einen voluminösen, bräunlichgelben Niederschlag von benzoesaurem Eisenoxyd (a), welcher durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Benzoesäure zersetzt wird (b).

a. $6(C^6H^5-CO.OH) + Fe^2Cl^6 = (C^6H^5-CO.O)^6Fe^2 + 6HCl$

Benzoesäure — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Benzoesaures Eisenoxyd — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

b. $(C^6H^5-CO.O)^6Fe^2$ + $3H^2SO^4$ =
Benzoesaures Eisenoxyd, Schwefelsäure

$6(C^6H^5-CO.OH)$ + $Fe^2(SO^4)^3$
Benzoesäure, Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat)

4) Die in einem lose verschlossenen Probierröhrchen mit dem gleichen Gewichte übermangansaurem Kalium und 10 Teilen Wasser einige Zeit gelinde erwärmte Benzoesäure darf beim Oeffnen des Röhrchens nach dem Erkalten keinen Geruch nach Bittermandelöl zeigen, was Zimmtsäure anzeigen würde. Dieselbe wird durch den Sauerstoff des übermangansauren Kaliums in Benzaldehyd (Bittermandelöl) verwandelt.

$C^6H^5.CH=CH-CO.OH$ + $2O^2$ =
Zimmtsäure, Sauerstoff

C^6H^5-COH + $2CO^2$ + H^2O
Benzaldehyd, Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd), Wasser

5) 0,1 gr der Säure in 5 ccm siedenden Wassers gelöst, mufs nach dem Erkalten mit 16 Tropfen übermangansaurer Kaliumlösung (1 = 200) versetzt, nach Verlauf von 8 Stunden fast farblos erscheinen. Findet keine Entfärbung statt, so soll dieses künstliche oder krystallisierte Benzoesäure anzeigen. (Die Probe ist nicht immer zuverlässig.)

Oesterr. Pharmac. Acidum benzoicum (Flores Benzoes).

Prüfung. 1) Die aus dem Benzoeharz durch Sublimation erhaltenen Krystalle sollen weifslich, seidenglänzend sein, nach Benzoe riechen, säuerlich schmecken, sich in 200 Teilen kaltem, in 25 Teilen heifsem Wasser, in Alkohol und Aether leicht und vollständig lösen, beim Erhitzen vorher schmelzen und sich sodann, ohne einen Rückstand zu lassen, verflüchtigen.

2) Die wässerige, mit Chromsäure versetzte Lösung darf zum Kochen erhitzt nicht den Geruch nach Bittermandelöl entwickeln und sich nicht grün färben. Es würde dieses Zimmtsäure anzeigen, welche dadurch zu Benzaldehyd (Bittermandelöl) oxydiert wird unter Bildung von Chromoxyd.

$3(C^6H^5.CH=CH-CO.OH)$ + $8CrO^3$ =
Zimmtsäure, Chromsäureanhydrid (Chromtrioxyd)

$3C^6H^5-COH$ + $6CO^2$ + $4Cr^2O^3$ + $3H^2O$
Benzaldehyd, Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd), Chromoxyd, Wasser

---

Benzoesaures Natrium.

$C^6H^5-CO.ONa.$

Molekulargewicht = 144.

Darstellung. In eine siedende Lösung von reinem krystallisierten kohlensauren Natrium trage man so lange Benzoesäure ein, bis die Flüssigkeit neutral reagiert, worauf man die filtrierte Lösung unter Umrühren eindampft und das Salz bei 40 bis 50° austrocknet.

$Na^2CO^3 . 10H^2O$	+	$2(C^6H^5-CO.OH)$	=			
Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) (286)		Benzoesäure (2 . 122)				
$2(C^6H^5-CO.ONa)$	+	CO^2	+	$11H^2O$		
Benzoesaures Natrium (2 . 144)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser		

Deutsche Pharmac. Prüfung von Natrium benzoicum.

1) Weifses, wasserfreies, amorphes Pulver, in 1,5 Teilen Wasser, weniger in Weingeist löslich, erhitzt schmelzend und einen mit Säure aufbrausenden, kohligen Rückstand von kohlensaurem Natrium hinterlassend, welcher die Flamme gelb färbt.

2) Die wässerige, schwach sauer reagierende Lösung (1 = 10) gibt auf Zusatz von Salzsäure einen Brei von weifsen, in Aether löslichen Krystallen von Benzoesäure.

$C^6H^5-CO.ONa$	+	HCl	=	$C^6H^5-CO.OH$	+	$NaCl$
Benzoesaures Natrium		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Benzoesäure		Chlornatrium (Natriumchlorid)

3) Die wässerige Lösung (1 = 20) werde durch salpetersaures Baryum nicht getrübt. Bei Gegenwart von schwefelsaurem Natrium entstünde ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryum (a); kohlensaures Natrium würde als kohlensaures Baryum (b) gefällt. Letzteres ist in Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Baryum löslich (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b Seite 307.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Jodoformium Nr. 2 b Seite 738.*

c. $BaCO^3$	+	$2HNO^3$	=	$Ba(NO^3)^2$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)		Salpetersäure		Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

4) Wird die wässerige Lösung (1 = 20) mit Salpetersäure versetzt, so scheidet sich Benzoesäure aus, welche in Weingeist gelöst wird. Diese Lösung darf durch salpetersaures Silber nicht gefällt werden. Bei Gegenwart von Chlornatrium würde Chlorsilber gefällt.

Formel siehe bei Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.

Hippursäure (Benzoylglycocoll).

$$C^9H^9NO^3 = CH^2 \begin{cases} NH.C^7H^5O \\ CO.OH \end{cases}$$

Vorkommen. Die Hippursäure findet sich vorzüglich im Harne der pflanzenfressenden Säugetiere.

Darstellung. Man konzentriert frischen Kuh- oder Pferdeharn, welcher die Hippursäure an Calcium und Natrium gebunden enthält, und säuert mit Salzsäure stark an, worauf sich nach einiger Zeit die Hippursäure abscheidet.

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}NH.C^7H^5O\\CO.ONa\end{matrix}\right. + HCl =$$

Hippursaures Natrium — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}NH.C^7H^5O\\CO.OH\end{matrix}\right. + NaCl$$

Hippursäure — Chlornatrium (Natriumchlorid)

Eigenschaften. 1) Die Hippursäure bildet farblose, rhombische Prismen, die sich in kaltem Wasser schwer, in Weingeist leicht lösen. Mit Säuren oder ätzenden Alkalien gekocht oder durch Einwirkung von Fermenten zerfällt die Hippursäure in Glycocoll und Benzoesäure.

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}NH.C^7H^5O\\CO.OH\end{matrix}\right. + H^2O =$$

Hippursäure — Wasser

$$C^6H^5-CO.OH + CH^2\left\langle\begin{matrix}NH^2\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

Benzoesäure — Glycocoll (Amidoessigsäure)

2) Durch Einwirkung von salpetriger Säure verwandelt sie sich unter Stickstoffentwicklung in Benzoglycolsäure.

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}NH.C^7H^5O\\CO.OH\end{matrix}\right. + HNO^2 =$$

Hippursäure — Salpetrige Säure

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}O.C^7H^5O\\CO.OH\end{matrix}\right. + H^2O + N^2$$

Benzoglycolsäure — Wasser — Stickstoff

Salicylsäure (Orthooxybenzoesäure).

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

Vorkommen. Die Salicylsäure findet sich im freien Zustande in den Blüten von Spiraea ulmaria, als Salicylsäure-Methyläther in dem ätherischen Oele von Gaultheria procumbens.

Darstellung. 1) Man erwärmt Gaultheriaöl, welches Salicylsäure-Methyläther enthält, mit Kalilauge im Wasserbade; dabei zerfällt der Methyläther in Methylalkohol und salicylsaures Kalium (a). Versetzt man die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich Salicylsäure aus (b), die durch Umkrystallisieren gereinigt wird.

a. $$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OCH^3\end{matrix}\right. \quad + \quad KOH \quad =$$
Salicylsäure-Methyläther — Kaliumhydroxyd

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OK\end{matrix}\right. \quad + \quad CH^3.OH$$
Salicylsaures Kalium — Methylalkohol

b. $$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OK\end{matrix}\right. \quad + \quad HCl \quad =$$
Salicylsaures Kalium — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. \quad + \quad KCl$$
Salicylsäure (Orthooxybenzoesäure) — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

2) Man löst in konzentrierter Natronlauge geschmolzenes Phenol (Carbolsäure) und verdampft die Lösung des gebildeten Phenolnatriums (a) zur Trockne. Letzteres erhitzt man auf 100⁰, leitet trocknes Kohlensäureanhydrid ein und erhöht die Temperatur allmählich auf 250⁰. Es bildet sich basisch salicylsaures Natrium und Phenol, welches überdestilliert (b). Ersteres wird in Wasser gelöst und durch Salzsäure die Salicylsäure ausgefällt (c), welche entweder durch wiederholtes Umkrystallisieren oder durch Sublimation oder durch Dialyse ihrer weingeistigen Lösung gereinigt wird.

a. $$C^6H^5.OH \quad + \quad NaOH \quad = \quad C^6H^5.ONa \quad + \quad H^2O$$
Phenol (Carbolsäure) — Natriumhydroxyd — Phenolnatrium — Wasser

b. $$2C^6H^5.ONa \quad + \quad CO^2 \quad =$$
Phenolnatrium — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO.ONa\end{matrix}\right. \quad + \quad C^6H^5.OH$$
Basisch salicylsaures Natrium — Phenol (Carbolsäure)

c. $$C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO.ONa\end{matrix}\right. \quad + \quad 2HCl \quad =$$
Basisch salicylsaures Natrium — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. \quad + \quad 2NaCl$$
Salicylsäure — Chlornatrium (Natriumchlorid)

Eigenschaften. 1) Die Salicylsäure krystallisiert in farblosen Nadeln oder vierseitigen Prismen, ist vorsichtig erhitzt sublimierbar, ist in Wasser schwer löslich, leicht aber in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol, Glycerin, fetten und ätherischen Oelen.

2) Wird sie mit Calciumhydroxyd gemengt erhitzt, so zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure, die sich mit dem Calcium zu kohlensaurem Calcium verbindet.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + Ca(OH)^2 =$$

Salicylsäure — Calciumhydroxyd

$$C^6H^5.OH + CaCO^3 + H^2O$$

Phenol (Carbolsäure) — Kohlensaures Calcium (Calciumcarbonat) — Wasser

3) Mit Salpetersäure gekocht entsteht Trinitrophenol unter Kohlensäureentwicklung.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + 3HNO^3 =$$

Salicylsäure — Salpetersäure

$$C^6H^2(NO^2)^3.OH + CO^2 + 3H^2O$$

Trinitrophenol (Pikrinsäure) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

4) Brom scheidet aus der wässerigen Lösung von Salicylsäure einen weifsen Niederschlag von Bromsalicylsäure ab.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + Br^2 =$$

Salicylsäure — Brom

$$C^6H^3Br\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + HBr$$

Bromsalicylsäure — Bromwasserstoff (Wasserstoff-bromid)

5) Eisenchlorid erzeugt sowohl in der wässerigen wie weingeistigen Lösung eine blauviolette bis violettrote Färbung.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum salicylicum.**

1) Leichte, weifse, nadelförmige Krystalle oder ein lockeres, weifses, krystallinisches Pulver von süfslich-saurem, kratzendem Geschmacke, in 538 Teilen kalten Wassers, leicht in Weingeist und in Aether löslich, bei etwa 160° schmelzend, dann vorsichtig erhitzt, unzersetzt, bei schnellem Erhitzen aber unter Entwicklung von Carbolsäuregeruch flüchtig, indem sie in Phenol und Kohlensäureanhydrid zerfällt.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. = C^6H^5.OH + CO^2$$

Salicylsäure — Phenol (Carbolsäure) — Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

2) Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dauernd blauviolett, in starker Verdünnung violettrot gefärbt.

3) Von dem 6fachen Gewichte kalter Schwefelsäure werde die Salicylsäure fast ohne Färbung aufgenommen. Fremde organische Stoffe färben dieselbe bräunlich.

4) Schüttelt man die Lösung der Säure in überschüssiger kohlensaurer Natriumlösung, wobei sich salicylsaures Natrium bildet, mit Aether, so darf dieser beim Verdunsten keinen Rückstand lassen, was der Fall wäre, wenn Phenol zugegen.

$$2\left(C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right) + Na^2CO^3 =$$

Salicylsäure — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)

$$2\left(C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}\right) + CO^2 + H^2O$$

Salicylsaures Natrium — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

5) Der beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibende Rückstand sei vollkommen weifs. Sind die Krystalle gelblich oder an den Spitzen bräunlich, so ist die Salicylsäure ungenügend gereinigt und enthält Farbstoffe, Carbolsäure etc.

6) Die Lösung in 10 Teilen Weingeist werde nach dem Zusatz von wenig Salpetersäure durch salpetersaures Silber nicht verändert. Eine weifse Trübung würde Chlorverbindungen anzeigen.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Chlorwasserstoffs Nr. 4 a Seite 112.

Oesterr. Pharmac. Acidum salicylicum.

(Acidum orthohydroxybenzoicum. Acidum spiricum.)

Prüfung. 1) Stellt prismatische Krystalle oder ein weifses, klein krystallinisches Pulver dar, reagiert sauer, ist fast geruchlos, schmeckt süfslich sauer, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht und vollständig in heifsem Wasser, in Glycerin, in Weingeist, Aether und heifsem Chloroform. Wird auch von Lösungen alkalisch reagierender Salze aufgelöst.

2) Die wässerige Lösung nimmt mit Eisenchlorid versetzt eine veilchenblaue Färbung an.

3) Mit Kalk vermischt, in einem Probierröhrchen erhitzt, zersetzt sich die Salicylsäure unter Entwicklung von Carbolsäuredampf.

Formel siehe bei den Eigenschaften der Salicylsäure Nr. 2.

4) Die weingeistige Auflösung soll beim Verdunsten eine weifse, krystallinische Masse hinterlassen; erscheinen die Efflorescenzen braun, so ist sie zu arzneilichen Zwecken unbrauchbar, da sie ungenügend gereinigt ist.

5) Beim Erhitzen soll sie schmelzen und dann vollständig verbrennen.

Salicylsaures Natrium.

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}$$

Molekulargewicht = 160.

Darstellung. 100 Teile Salicylsäure löse man in verdünntem Weingeist und setze nach und nach 60 bis 61 Teile saures kohlensaures Natrium hinzu. Die Lösung, welche salicylsaures Natrium enthält, filtriere man und verdampfe im Wasserbade zur Trockne.

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + NaHCO^3 =$$

Salicylsäure (138) — Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat) (84)

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + CO^2 + H^2O$$

Salicylsaures Natrium (160) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Natrium salicylicum.**

1) Weifse, süfs-salzig schmeckende, wasserfreie, krystallinische Schüppchen, in 0,9 Teilen Wasser und in 6 Teilen Weingeist löslich.

2) Die konzentrierte wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun, eine verdünnte (1 = 1000) durch dasselbe Reagens violett gefärbt; aus ersterer werden durch Salzsäure weifse, in Aether leicht lösliche Krystalle von Salicylsäure gefällt.

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + HCl = C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + NaCl$$

Salicylsaures Natrium — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Salicylsäure — Chlornatrium (Natriumchlorid)

3) Erhitzt gibt das Salz einen kohligen, mit Säuren aufbrausenden, die Flamme gelb färbenden Rückstand von kohlensaurem Natrium.

4) Die konzentrierte wässerige Lösung reagiere schwach sauer, sei farblos und färbe sich nach einigem Stehen höchstens schwach rötlich. Reagiert die Lösung alkalisch und färbt sie sich gelb bis bräunlich, so ist zu viel Natrium vorhanden; färbt sich die Lösung rötlich, so ist zu viel Salicylsäure zugegen.

5) Von Schwefelsäure werde es ohne Aufbrausen und ohne merkliche Färbung aufgenommen. Findet Aufbrausen statt, so zeigt dieses kohlensaures Natrium an, eine dunkle Färbung deutet auf fremde organische Beimengungen.

Formel siehe bei Prüfung der Soda Seite 310.

6) Die wässerige Lösung (1 = 20) werde durch salpetersaures Baryum nicht verändert. Eine weifse Trübung würde schwefelsaures (a) oder kohlensaures Natrium (b) anzeigen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 b Seite 307.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Jodoformium Nr. 2 b Seite 738.*

7) Versetzt man die wässerige Lösung mit Salpetersäure und löst vermittelst Weingeist die ausgeschiedenen Krystalle von Salicylsäure wieder auf, so darf auf Zusatz von salpetersaurem Silber keine Trübung eintreten. Eine weifse Trübung zeigt Chlornatrium an.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Natri caustici Nr. 4 c Seite 307.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Natrium salicylicum.**

Das krystallisierte, sehr weifse, geruchlose, schwach alkalisch schmeckende Pulver löst sich sehr leicht in Wasser und auch in Weingeist. Die wässerige Lösung mufs farblos sein, darf keinen braunen Bodensatz abscheiden und mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt sich nicht bräunen. Es würde dieses teilweise Zersetzung des Salzes durch Hitze anzeigen.

Zimmtsäure (Phenylacrylsäure).

$$C^9H^8O^2 = C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH.$$

Vorkommen. Die Zimmtsäure findet sich in Gestalt zusammengesetzter Aether im Storax als Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin)

$C^9H^7O^2-C^9H^9$ und im Peru- und Tolubalsam als Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnamein) $C^9H^7O^2-C^7H^7$.

Bildung und Darstellung. 1) Die Zimmtsäure bildet sich bei der Oxydation des Zimmtsäurealdehyds, welches den Hauptbestandteil des ätherischen Zimmtöles ausmacht.

$3(C^6H^5.CH{=}CH{-}COH)$	+	$2HNO^3$	=			
Zimmtsäurealdehyd (Phenylacrolein)		Salpetersäure				
$3(C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH)$	+	H^2O	+	$2NO$		
Zimmtsäure (Phenylacrylsäure)		Wasser		Stickoxyd		

2) Man stellt sie dar, indem man Storax, welcher Zimmtsäure-Zimmtäther enthält, mit überschüssiger Natronlauge destilliert. Es geht Zimmtalkohol über und zimmtsaures Natrium ist im Rückstand (a). Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Zimmtsäure ab (b).

a.	$C^9H^7O^2-C^9H^9$	+	$NaOH$	=	$C^9H^7NaO^2$	+	$C^9H^9.OH$
	Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin)		Natriumhydroxyd		Zimmtsaures Natrium		Zimmtalkohol
b.	$C^9H^7NaO^2$	+	HCl	=	$C^9H^8O^2$	+	$NaCl$
	Zimmtsaures Natrium		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Zimmtsäure		Chlornatrium (Natriumchlorid)

Gallussäure (Trioxybenzoesäure).

$$C^7H^6O^5 + H^2O = C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO.OH\end{cases} + H^2O$$

Darstellung. Man kocht rohe Gallusgerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Gallussäure aus.

$C^{14}H^{10}O^9$	+	H^2O	=	$2\left[C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO.OH\end{cases}\right]$
Gallusgerbsäure		Wasser		Gallussäure

Eigenschaften. Die Gallussäure stellt farblose Nadeln dar, die in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. Die wässerige Lösung scheidet aus Gold- und Silbersalzen die Metalle ab und gibt mit Eisenoxydsalzen einen blauschwarzen Niederschlag. Ueber 200° erhitzt zerfällt sie in Pyrogallussäure und Kohlensäureanhydrid.

Formel siehe bei Darstellung von Pyrogallussäure Seite 878.

Gallusgerbsäure (Tannin).

Sie besteht im Wesentlichen aus Digallussäure $C^{14}H^{10}O^9$.

Vorkommen. Die Gallusgerbsäure findet sich vorzüglich in den Galläpfeln und im Sumach.

Darstellung. Man zieht Galläpfel wiederholt mit einem Gemisch von Aether und Alkohol aus und schüttelt die Auszüge mit Wasser, in welchem sich die Gallusgerbsäure löst, worauf man diese Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Eigenschaften. 1) Wird die Gallusgerbsäure mit verdünnten Säuren oder Alkalien gekocht oder der Einwirkung gewisser Fermente ausgesetzt, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Gallussäure.

Formel siehe oben bei Darstellung von Gallussäure.

2) Ueber 200° erhitzt zerfällt die Gallusgerbsäure in Pyrogallussäure, Kohlensäureanhydrid und Melangallussäure; letztere bleibt zurück.

$$\underset{\text{Gallusgerbsäure}}{C^{14}H^{10}O^{9}} = \underset{\text{Pyrogallussäure}}{C^{6}H^{3}(OH)^{3}} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)}}{2CO^{2}} + \underset{\text{Melangallussäure}}{C^{6}H^{4}O^{2}}$$

3) Aus der wässerigen Lösung wird Gerbsäure durch viele Salze und durch Mineralsäuren gefällt. Die Salze der Schwermetalle und der Alkaloide werden durch Gerbsäure als gerbsaure Salze (Tannate) gefällt. Aus Eisenoxydsalzlösungen fällt Gerbsäure schwarzblaues gerbsaures Eisenoxyd.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Acidum tannicum.**

1) Weifses oder gelbliches Pulver oder glänzende, kaum gefärbte, lockere Masse, mit gleich viel Wasser und mit 2 Teilen Weingeist eine klare, schwach eigentümlich, nicht nach Aether riechende, sauer reagierende und zusammenziehend schmeckende Lösung gebend, löslich in 8 Teilen Glycerin, unlöslich in absolutem Aether. Aus der wässerigen Lösung (1 = 5) wird durch Zusatz von Schwefelsäure oder von Kochsalz die Säure abgeschieden.

2) Eisenchlorid erzeugt einen blauschwarzen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd, der auf Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindet. Der Niederschlag besitzt wechselnde Zusammensetzung.

3) Die Lösung in 5 Teilen Wasser mufs auf Zusatz eines gleichen Volumens Weingeist klar bleiben, und die weingeistige Flüssigkeit darf sich auch durch Hinzufügung von 0,5 Volumen Aether nicht trüben. Eine Trübung würde in beiden Fällen fremde Substanzen (Milchzucker etc.) anzeigen.

4) 1 gr hinterlasse beim Einäschern einen nicht wägbaren Rückstand.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Acidum tannicum.**
(Tannin.)

Das gelblich weifse Pulver von herbem, zusammenziehendem Geschmack sei in Wasser und Weingeist leicht und vollständig löslich und verbrenne beim Glühen ohne Rückstand. Die weingeistige, sauer reagierende Lösung darf durch zugesetzten Aether nicht getrübt werden. Es würde dieses fremde Substanzen, wie Zucker, Gummi etc. anzeigen.

Chrysophansäure (Parietinsäure, Dioxymethylantrachinon).

$$C^{15}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{5}.CH^{3}\langle{}^{(OH)^{2}}_{O^{2}}$$

Vorkommen. Die Chrysophansäure findet sich in der gelben Wandflechte (Parmelia parietina), in der Rhabarberwurzel und in den Sennesblättern.

Darstellung. 1) Man extrahiert Rhabarberwurzel mit verdünnter Kalilauge und säuert den Auszug mit Essigsäure an, wodurch Chrysophansäure ausgeschieden wird.

2) Man löst Chrysarobin, den wirksamen Bestandteil des Goa- oder Ararobapulvers, in verdünnter Kalilauge und schüttelt die Lösung. Die anfangs gelbe Lösung wird rot, indem sich durch Aufnahme von Sauerstoff Chrysophansäure gebildet, welche sich als chrysophansaures Kalium löst. Durch Zusatz einer Säure wird die Chrysophansäure gefällt.

$$\underset{\text{Chrysarobin}}{C^{30}H^{26}O^{7}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O^{2}} = \underset{\text{Chrysophansäure}}{2C^{15}H^{10}O^{4}} + \underset{\text{Wasser}}{3H^{2}O}$$

Deutsche Pharmac. Prüfung von Chrysarobinum.

(Wenn Chrysophansäure zum äufserlichen Gebrauch verordnet wird, ist Chrysarobin zu geben.)

1) Gelbes, leichtes, krystallinisches Pulver, erhalten durch Reinigung des in Höhlungen der Stämme von Andira Araroba ausgeschiedenen Sekretes. Mit 2000 Teilen Wasser gekocht gibt es, ohne sich völlig zu lösen, ein schwach braunrötlich gefärbtes, geschmackloses Filtrat, welches Lakmuspapier nicht verändert und durch Eisenchloridlösung nicht getrübt wird.

2) Mit Ammoniak geschüttelt, nimmt das Chrysarobin im Laufe eines Tages schön karminrote Farbe an, indem sich durch Aufnahme von Sauerstoff Chrysophansäure gebildet hat.

Formel siehe bei Darstellung von Chrysophansäure Nr. 2.

3) Streut man 0,001 gr Chrysarobin auf einen Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet die rote Lösung in dünner Schichte aus, so wird diese beim Betupfen mit Ammoniak violett.

4) Auf Schwefelsäure gestreut gebe es eine rötlichgelbe Lösung. In 150 Teilen heifsen Weingeistes mufs es sich bis auf einen sehr geringen Rückstand auflösen.

5) In offenem Schälchen erhitzt schmilzt es, stöfst gelbe Dämpfe aus, verkohlt etwas und mufs zuletzt ohne Rückstand verbrennen.

XIII. Aetherische Oele.

Vorkommen. Die ätherischen Oele finden sich im Pflanzenreiche meist fertig gebildet; einige entstehen erst, wenn die zerkleinerte

Pflanze mit Wasser behandelt wird, wie das Bittermandelöl, Senföl etc. Letztere heifsen Fermentöle. Manche Pflanzenfamilien, wie die Aurantiaceen, Labiaten, Umbelliferen, Coniferen sind reich an ätherischem Oele.

Gewinnung. Man gewinnt sie entweder durch Destillation der zerkleinerten Pflanzenteile mit Wasserdämpfen oder durch Auspressen derselben oder durch Digestion der Pflanzenteile mit fetten Oelen und Extrahieren aus dem Oele durch Weingeist.

Eigenschaften. Die ätherischen Oele sind flüchtig, verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen, sind in Wasser sehr wenig löslich, in Weingeist, Aether, Chloroform, Eisessig und fetten Oelen meist leicht löslich. Auf Papier erzeugen sie einen bald verschwindenden Fettfleck. In der Kälte scheidet sich ein fester krystallinischer Stoff ab. Dieser heifst Stearopten oder Kampher, während der flüssig bleibende Anteil Eleopten genannt wird. Am Lichte und an der Luft geht die anfangs meist neutrale Reaktion durch Aufnahme von Sauerstoff in die saure über; sie werden dickflüssig, indem sie verharzen.

Man unterscheidet: 1) sauerstofffreie ätherische Oele oder Terpene, 2) sauerstoffhaltige und 3) schwefelhaltige ätherische Oele.

1. Sauerstofffreie ätherische Oele.

(Terpene oder Camphene.)

Sie besitzen eine Zusammensetzung, welche der Formel $C^{10}H^{16}$ oder einem Multiplum davon entspricht. Mit Jod verpuffen sie, indem denselben Wasserstoff entzogen wird und Para-Cymol entsteht.

$$\underset{\text{Sauerstofffreies Oel}}{C^{10}H^{16}} + \underset{\text{Jod}}{J^2} = \underset{\text{Paracymol}}{C^{10}H^{14}} + \underset{\substack{\text{Jodwasserstoff}\\ \text{(Wasserstoffjodid)}}}{2HJ}$$

Terpentinöl.

$C^{10}H^{16}$.

Das ätherische Oel der Terpentine, vorzüglich derjenigen von Pinus Pinaster, sowie von Pinus australis und Pinus Taeda.

Eigenschaften. 1) Läfst man Terpentinöl längere Zeit mit Wasser in Berührung, oder besser, läfst man ein Gemisch von Terpentinöl, Salpetersäure und Alkohol in flachen Schalen an der Luft stehen, so bildet sich ein krystallinisches Hydrat, Terpinhydrat $C^{10}H^{16}.3H^2O$. Wird dieses Terpinhydrat längere Zeit mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhitzt, so entsteht Terpinol $(C^{10}H^{16})^2.H^2O$.

2) Leitet man in abgekühltes Terpentinöl Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung, so scheidet sich Terpentinölchlorhydrat (künstlicher

Kampher $C^{10}H^{16}.HCl$ aus. Leitet man Chlorwasserstoffgas in eine erkaltete weingeistige Lösung von Terpentinöl bis zur Sättigung, so scheidet sich Terpentinöldichlorhydrat krystallinisch aus $C^{10}H^{16}.2HCl$.

3) Mit verdünnter Salpetersäure gekocht entstehen neben verschiedenen anderen Verbindungen Terpenylsäure $C^8H^{12}O^4.H^2O$, Terebinsäure $C^7H^{10}O^4$, Toluylsäure $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.$ und Terephtalsäure $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH.\end{matrix}\right.$

4) Trägt man gepulvertes Jod in Terpentinöl ein, so findet Verpuffung statt, indem sich Jodwasserstoff und Paracymol bildet.

Formel siehe oben bei den sauerstofffreien ätherischen Oelen.

Deutsche Pharmac. Oleum Terebinthinae.

Farblos oder von blafsgelblicher Farbe, von eigentümlichem Geruch, bei 150 bis 160° siedend. Spez. Gew. 0,855 bis 0,865.

Oleum Terebinthinae rectificatum.

Farblos, in Weingeist gelöst mit Wasser befeuchtetes Lakmuspapier nicht verändernd, bei 160° siedend. Spez. Gew. 0,855 bis 0,865.

Sauerstofffreie officinelle ätherische Oele sind ferner:

Pomeranzenblütenöl (Oleum Aurantiorum Florum).

Durch Destillation mit Wasser aus frischen Blüten von Citrus vulgaris gewonnen. Es besteht im Wesentlichen aus Terpenen $C^{10}H^{16}$ und aus etwa 1 Proz. Stearopten.

Pomeranzenschalenöl (Oleum Aurantiorum Corticum).

Aus den Schalen von Citrus vulgaris durch Auspressen gewonnen. Es enthält vorzüglich Terpene $C^{10}H^{16}$.

Bergamottöl (Oleum Bergamottae).

Durch Auspressen der Schalen von Citrus Bergamia gewonnen. Es besteht aus Terpenen $C^{10}H^{16}$ und aus einem sauerstoffhaltigen Bestandteil, dem Bergamottstearopten.

Calmusöl (Oleum Calami).

Aus den Wurzelstöcken von Acorus Calamus mit Wasserdämpfen destilliert. Es besteht aus verschiedenen Terpenen $C^{10}H^{16}$, welchen wechselnde Mengen von sauerstoffhaltigen Bestandteilen beigemengt sind. Mit gleich viel Weingeist verdünntes Calmusöl wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung dunkelbraunrötlich gefärbt.

Citronenöl (Oleum Citri).

Es wird aus den frischen Fruchtschalen von Citrus Limonum durch Zerreifsen der Zellen und Auspressen gewonnen. Es besteht aus verschiedenen Terpenen, hauptsächlich Citren $C^{10}H^{16}$ und aus einer geringen Menge eines sauerstoffhaltigen Stearoptens (Citronenkampher) $C^{10}H^{18}O$.

Wachholderbeeröl (Oleum Juniperi).

Durch Destillation mit Wasserdämpfen aus den Wachholderbeeren dargestellt. Es besteht aus Terpenen von der Formel $C^{10}H^{16}$.

Lavendelöl (Oleum Lavendulae).

Durch Destillation mit Wasserdämpfen aus den Blüten von Lavendula vera gewonnen. Es besteht aus Terpenen $C^{10}H^{16}$, denen wechselnde Mengen eines Stearoptens (Lavendelkampher) $C^{10}H^{16}O$ beigemengt sind.

Es ist in Weingeist von 90 Prozent und in Essigsäure klar löslich. Spez. Gew. 0,885 bis 0,895.

Muskatblütenöl (Oleum Macidis).

Durch Destillation der frischen Muskatblüte mit Wasserdämpfen gewonnen. Es enthält Terpene $C^{10}H^{16}$, darunter Macen, und einen sauerstoffhaltigen Bestandteil, Myristicol $C^{10}H^{16}O$.

Rosmarinöl (Oleum Rosmarini).

Durch Destillation der frischen Blätter und Blüten von Rosmarinus officinalis mit Wasserdämpfen gewonnen. Es enthält Terpene $C^{10}H^{16}$ und ein Stearopten (Rosmarinkampher) $C^{10}H^{16}O$.

---

2. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Sie besitzen ein höheres spezifisches Gewicht und einen höheren Siedepunkt als die sauerstofffreien. Sie enthalten neben Terpenen $C^{10}H^{16}$ sauerstoffhaltige Oele und zwar letztere in überwiegender Menge.

Officinelle sauerstoffhaltige ätherische Oele sind:

Anisöl (Oleum Anisi).

Durch Destillation mit Wasserdämpfen aus den Früchten von Pimpinella Anisum gewonnen. Es besteht aus festem Anethol, gegen 90 Proz., $C^{10}H^{12}O$, aus flüssigem Anethol von gleicher Zusammensetzung und einem Terpen $C^{10}H^{16}$. Das Anethol läfst sich betrachten als Methyläther des Allylphenols $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\C^3H^5\end{cases}$.

Mit dem 6fachen Gewichte Salpetersäure von 1,26 spez. Gew. erhitzt verwandelt sich das Anethol in Anisaldehyd, Aniskampher und Essigsäure (a). Wird Anisaldehyd mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure behandelt, so wird es zu Anissäure oxydiert (b).

$$\text{a.}\quad \underset{\text{Anethol}}{2\left(C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\C^3H^5\end{cases}\right)} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} =$$

$$\underset{\substack{\text{Anisaldehyd}\\\text{(Methyloxybenzaldehyd)}}}{C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\COH\end{cases}} + \underset{\text{Aniskampher}}{C^{10}H^{16}O} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3-CO.OH}$$

$$\text{b.}\quad \underset{\substack{\text{Anisaldehyd}\\\text{(Methyloxybenzaldehyd)}}}{C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\COH\end{cases}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\substack{\text{Anissäure}\\\text{(Methyloxybenzoesäure)}}}{C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO.OH\end{cases}}$$

Das Anisöl stellt eine weifse Krystallmasse dar, die bei 15° zum Teil schmilzt; vollkommen geschmolzen besitzt die Flüssigkeit ein spez. Gewicht von 0,980 bis 0,990. Es ist mit Weingeist klar mischbar; die Lösung ist neutral und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Cajeputöl (Oleum Cajeputi).

Durch Destillation der Blätter von Melaleuca Leucadendron mit Wasserdämpfen erhalten. Es besteht zum gröfsten Teil aus Cajeputol $C^{10}H^{18}O$.

Es ist meist durch Kupfer grün gefärbt; schüttelt man das Oel mit Wasser, dem man einen Tropfen Salzsäure zugefügt, so entfärbt sich dasselbe, indem das Kupfer zu Kupferchlorür wird. Trägt man bei 50° allmählich 1 Teil gepulvertes Jod in 5 Teile Cajeputöl ein und kühlt das Gemenge ab, so erstarrt es zu einem Krystallbrei.

Kümmelöl (Oleum Carvi).

Durch Destillation der Früchte von Carum Carvi mit Wasserdämpfen gewonnen. Es besteht aus ungefähr einem Dritteil Carven $C^{10}H^{16}$ und aus zwei Dritteilen Carvol $C^{10}H^{14}O$. Ersteres siedet bei 175°, letzteres bei 224°.

Das Carvol ist isomer mit dem Thymol (siehe Seite 876).

Nelkenöl (Oleum Caryophillorum).

Es wird gewonnen teils durch Dampfdestillation der Gewürznelken, teils durch Ausziehen derselben mit Petroleumäther. Es besteht zum gröfsten Teil aus Eugenol (Nelkensäure) $C^{10}H^{12}O^2$ und einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs von der Formel $C^{15}H^{24}$. Das Eugenol ist ein phenolartiger Körper und kann betrachtet werden als ein Phenol des Anethols:

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OCH^3\\C^3H^5\\OH\end{array}\right.$$

Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe läfst sich durch Metall vertreten und es entstehen dadurch die nelkensauren oder eugensauren Salze.

Prüfung. 1) Gelbliches bis braunes Oel von scharf aromatischem Geruche und Geschmacke, Lakmus nicht röthend. Spez. Gew. 1,041 bis 1,060.

2) Mit gleich viel Ammoniak in der Kälte geschüttelt erstarrt das Nelkenöl zu einer weichen gelben Krystallmasse von eugensaurem Ammonium.

$$\underset{\text{Eugenol}}{C^{10}H^{12}O^2} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} = \underset{\text{Eugensaures Ammonium}}{C^{10}H^{11}(NH^4)O^2}$$

3) 1 Tropfen Nelkenöl, den man an der innern Wand eines Glasgefäfses ausbreitet, nimmt blaue oder violette Farbe an, wenn man Bromdampf in das Gefäfs fallen läfst.

4) 1 Tropfen Nelkenöl in 4 gr Weingeist gelöst, wird durch 1 Tropfen einer mit der 20fachen Menge Wasser verdünnten Eisenchloridlösung blau gefärbt.

5) Mit Nelkenöl geschütteltes heifses Wasser darf keine saure Reaktion zeigen und nach dem Erkalten darf das filtrierte Wasser mit 1 Tropfen Eisenchlorid nicht blau oder grün werden, was Carbolsäure oder Salicylsäure anzeigen würde, wohl aber gelb auf Zusatz von Kalkwasser.

6) Das Nelkenöl mische sich klar mit der gleichen oder auch gröfseren Menge verdünnten Weingeistes. Sind fremde Oele, wie Terpentinöl, Ricinusöl etc. beigemengt, so entsteht eine trübe Lösung.

Zimmtöl (Oleum Cinnamomi).

Durch Destillation der Rinde des Zimmtbaumes mit Wasserdämpfen gewonnen. Es besteht zum gröfsten Teil aus Zimmtsäurealdehyd C^9H^8O nebst einer kleinen Menge eines Terpens $C^{10}H^{16}$ und Zimmtsäure $C^9H^8O^2$ (siehe Seite 891).

Prüfung. 1) Gelbe oder bräunliche Flüssigkeit von 1,055 bis 1,065 spez. Gewicht, mit Weingeist in allen Verhältnissen klar mischbar.

2) 4 Tropfen Zimmtöl, die man mit 4 Tropfen rauchender Salpetersäure schüttelt, vereinigen sich damit ohne Erhitzung zu Krystallnadeln oder Blättchen von Zimmtsäure.

Formel siehe bei Darstellung von Zimmtsäure Nr. 1 Seite 892.

3) Verdünnt man 4 Tropfen Zimmtöl mit 10 ccm Weingeist, so darf durch 1 Tropfen Eisenchlorid nur eine braune, nicht aber eine grüne oder blaue Farbe hervorgerufen werden; letzteres würde Nelkenöl anzeigen.

Fenchelöl (Oleum Foeniculi).

Durch Dampfdestillation der Früchte von Foeniculum capillaceum gewonnen. Es besteht aus einem in der Kälte sich abscheidenden Stoffe, dem Anethol $C^{10}H^{12}O$, aus einem flüssig bleibenden Anethol von derselben Zusammensetzung und aus einem Terpen $C^{10}H^{16}$.

Prüfung. 1) Farblose Flüssigkeit von einem spez. Gew. nicht unter 0,96. In der Kälte bilden sich darin häufig Krystallblätter von Anethol.

2) Es läfst sich ohne Trübung mit Weingeist mischen; die Lösung ist ohne Wirkung auf Lakmus und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Pfefferminzöl (Oleum Menthae piperitae).

Durch Destillation des getrockneten Krautes von Mentha piperita mit Wasserdämpfen gewonnen. Es besteht aus flüssigen Terpenen von der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$ und $C^{15}H^{24}$ und aus krystallisierbarem Menthol (Menthenkampher) $C^{10}H^{19}.OH$.

Prüfung. 1) Spez. Gew. 0,90 bis 0,91; das Oel sei klar mischbar mit Weingeist, selbst mit verdünntem.

2) Befeuchtet man 0,2 gr gepulverten Jods mit dem Oele, so darf sich keine Erhitzung zeigen.

3) Wenn man das Oel in einer Retorte bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so darf kein Weingeist übergehen.

Krauseminzöl (Oleum Menthae crispae).

Durch Destillation der Blätter von Mentha crispa mit Wasserdämpfen gewonnen. Es enthält gegen 30 Prozent Carvol $C^{10}H^{14}O$. Es ist in 90prozentigem Weingeist in allen Verhältnissen löslich.

Rosenöl (Oleum Rosarum).

Es wird gewonnen durch Destillation der frischen Blüten von Rosa damascena mit Wasserdämpfen. Es besteht aus einem flüssigen, sauerstoffhaltigen Oele von unbestimmter Zusammensetzung und aus einem festen, geruchlosen Kohlenwasserstoff, der die Zusammensetzung C^nH^{2n} zu besitzen scheint.

Prüfung. Blafsgelbliche Flüssigkeit, worin sich in der Kälte blafsgelbliche Krystallblättchen bilden, welche bei 12 bis 15° wieder verschwinden. Verdünnt man 1 Teil Rosenöl mit 5 Teilen Chloroform und setzt 20 Teile Weingeist zu, so scheiden sich Krystallflitter ab; die weingeistige Mutterlauge darf mit Wasser befeuchtetes Lakmuspapier nicht röten; es könnte dieses von Stearinsäure oder Palmrosenöl herrühren.

Thymianöl (Oleum Thymi).

Durch Dampfdestillation des blühenden Krautes von Thymus vulgaris gewonnen. Es besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen Thymen $C^{10}H^{16}$ und Cymol $C^{10}H^{14}$ und einem sauerstoffhaltigen Oele, Thymol (siehe Seite 874).

Prüfung. Farblos oder nur schwach rötlich, in der Hälfte seines Gewichts Weingeistes löslich. Die weingeistige Lösung darf durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung nicht gelblichbraun gefärbt werden, was Carbolsäure anzeigen würde.

Baldrianöl (Oleum Valerianae).

Durch Destillation der Wurzel von Valeriana officinalis mit Wasserdämpfen gewonnen. Es besteht aus einem Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$, Valeren, und aus Baldriansäureester und anderen Estern eines flüssigen Alkohols $C^{10}H^{18}O$.

Oesterr. Pharmac. Das gelbliche Oel ist anfangs dünnflüssig, mit der Zeit dickflüssig, zähe und in Wasser wenig, in gleichem Teile 90proz. Weingeist löslich.

Den sauerstoffhaltigen ätherischen Oelen schliefsen sich an die Kampherarten. Es gehören hierher der

Laurineenkampher $C^{10}H^{16}O$ und der
Borneokampher $C^{10}H^{18}O = C^{10}H^{17}.OH$.

Laurineenkampher.

$C^{10}H^{16}O$.

Er wird durch Destillation mit Wasserdämpfen aus zerkleinertem Stamm- und Wurzelholz von Cinnamomum Camphora gewonnen und raffiniert.

Eigenschaften. 1) Der Kampher stellt eine weifse krystallinische Masse dar, die in Wasser sehr wenig, leicht in Aether, Chloroform und Weingeist löslich ist. Wird Kampher anhaltend mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich neben anderen kohlenstoffärmeren Säuren Kamphersäure.

$$\underset{\text{Laurineenkampher}}{C^{10}H^{16}O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} = \underset{\text{Kamphersäure}}{C^8H^{14}(CO.OH)^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO}$$

2) Tropft man zu gepulvertem Kampher Brom, so entsteht Kampherdibromid (a). Wird diese Verbindung im Wasserbade erwärmt, so entweicht Bromwasserstoff und Monobromkampher bleibt als gelbliche Flüssigkeit zurück (b).

a. $$\underset{\text{Laurineenkampher}}{C^{10}H^{16}O} + \underset{\text{Brom}}{Br^2} = \underset{\text{Kampherdibromid}}{C^{10}H^{16}OBr^2}$$

b. $$\underset{\text{Kampherdibromid}}{C^{10}H^{16}OBr^2} = \underset{\text{Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid)}}{HBr} + \underset{\text{Monobromkampher}}{C^{10}H^{15}BrO}$$

3) Laurineenkampher läfst sich teilweise in Borneokampher (Borneol) umwandeln, indem man auf eine bei 90° gesättigte Lösung von Kampher in Toluol Natrium einwirken läfst. Es scheidet sich ein Gemenge von Natriumkampher und Natriumborneol aus (a). Erhitzt man dieses Gemenge auf 100° in einem Strome von Kohlensäureanhydrid, so bildet sich camphocarbonsaures und borneolcarbonsaures Natrium (b). Schüttelt man nun mit Wasser, so zersetzt sich das borneolcarbonsaure Natrium, indem sich allmählich Borneol ausscheidet, während camphocarbonsaures und saures kohlensaures Natrium in Lösung bleiben (c).

a. $$\underset{\text{Laurineenkampher}}{2C^{10}H^{16}O} + \underset{\text{Natrium}}{Na^2} = \underset{\text{Natriumkampher}}{C^{10}H^{15}NaO} + \underset{\text{Natriumborneol}}{C^{10}H^{17}NaO}$$

b. $$\underset{\text{Natriumkampher}}{C^{10}H^{15}NaO} + \underset{\text{Natriumborneol}}{C^{10}H^{17}NaO} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)}}{2CO^2} =$$

$$C^{10}H^{15}O-CO.ONa \quad + \quad C^{10}H^{17}O-CO.ONa$$

Camphocarbonsaures Natrium — Borneolcarbonsaures Natrium

c. $$C^{10}H^{17}O-CO.ONa + H^2O = C^{10}H^{18}O + NaHCO^3$$

Borneolcarbonsaures Natrium — Wasser — Borneol — Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat)

Borneokampher (Borneol).

$$C^{10}H^{18}O = C^{10}H^{17}.OH.$$

Er findet sich im Holze von Dryobalanops Camphora. Er läfst sich künstlich aus dem Laurineenkampher darstellen durch Behandlung desselben mit Natrium, Kohlensäureanhydrid und Wasser (siehe bei den Eigenschaften des Laurineenkamphers Nr. 3).

Der Borneokampher ist dem Laurineenkampher sehr ähnlich. Wird derselbe mit Salpetersäure erhitzt, so geht er in Laurineenkampher über.

$$3C^{10}H^{18}O + 2HNO^3 = 3C^{10}H^{16}O + 4H^2O + 2NO$$

Borneol — Salpetersäure — Laurineenkampher — Wasser — Stickoxyd

3. Schwefelhaltige ätherische Oele.

Knoblauchöl.

Den Hauptbestandteil des ätherischen Knoblauchöles bildet der Thioallyläther $C^3H^5.S.C^3H^5$ (Diallylsulfid). Er läfst sich auch künstlich darstellen durch Einwirkung von Jodallyl auf Einfach Schwefelkalium in alkoholischer Lösung.

$$2C^3H^5J + K^2S = C^3H^5.S.C^3H^5 + 2KJ$$

Jodallyl — Schwefelkalium (Kaliumsulfid) — Thioallyläther (Diallylsulfid) — Jodkalium (Kaliumjodid)

Allylsenföl (Aetherisches Senföl; Thiocyanallyl).

$$C^3H^5-CNS.$$

Molekulargewicht = 99.

Darstellung. 1) Schwarzen gepulverten Senfsamen befreie man durch Auspressen vom fetten Oele, rühre mit Wasser an und destilliere. Das im Destillate sich absondernde Oel wird durch Chlorcalcium entwässert und rektifiziert. Im schwarzen Senfsamen ist das ätherische Senföl nicht fertig gebildet vorhanden, sondern myronsaures Kalium und ein Ferment Myrosin. Durch Einwirkung des

letzteren auf das myronsaure Kalium bei Gegenwart von Wasser bildet sich Allylsenföl, saures schwefelsaures Kalium und Traubenzucker.

$$\underset{\text{Myronsaures Kalium}}{C^{10}H^{18}KNS^{2}O^{10}} = \underset{\text{Schwefelcyanallyl (Allylsenföl)}}{C^{3}H^{5}(CNS)} + \underset{\text{Saures schwefelsaures Kalium (Kaliumhydrosulfat)}}{KHSO^{4}} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C^{6}H^{12}O^{6}}$$

2) Künstlich wird das Senföl gewonnen aus Jodallyl. Das Jodallyl stellt man dar, indem man in ein abgekühltes Gemenge von 4,5 Teilen konzentrierten Glycerins und 3 Teilen Jod allmählich 2 Teile Phosphor einträgt und, nachdem die heftige Reaktion vorüber, destilliert. Das übergehende Jodallyl wird durch Chlorcalcium entwässert und rektifiziert. Wirkt Jod und Phosphor bei Gegenwart von Wasser aufeinander ein, so entsteht Jodwasserstoff und phosphorige Säure (a). Der Jodwasserstoff setzt sich mit dem Glycerin um in Jodallyl, Wasser und sich ausscheidendes Jod (b).

Werden 17 Teile reinen Jodallyls, 10 Teile Schwefelcyankalium und 10 Teile Alkohol in einem Kolben mit Rückflufskühler erhitzt, sodann mit Wasser verdünnt, so scheidet sich Allylsenföl aus und Jodkalium ist in Lösung (c).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Jodwasserstoff Nr. 1 Seite 132.*

b. $$\underset{\text{Glycerin}}{C^{3}H^{5}(OH)^{3}} + \underset{\text{Jodwasserstoff (Wasserstoffjodid)}}{3HJ} = \underset{\text{Jodallyl}}{C^{3}H^{5}J} + \underset{\text{Wasser}}{3H^{2}O} + \underset{\text{Jod}}{J^{2}}$$

c. $$\underset{\text{Jodallyl (168)}}{C^{3}H^{5}J} + \underset{\text{Schwefelcyankalium (Kaliumsulfocyanat)}}{K(CNS)} = \underset{\text{Schwefelcyanallyl (Allylsenföl) (99)}}{C^{3}H^{5}(CNS)} + \underset{\text{Jodkalium (Kaliumjodid)}}{KJ}$$

Eigenschaften. 1) Wird Allylsenföl mit dem 3fachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so löst es sich unter Entwicklung von Kohlenoxysulfid als schwefelsaures Allylamin.

$$\underset{\text{Schwefelcyanallyl (Allylsenföl)}}{2(C^{3}H^{5}.CNS)} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^{2}SO^{4}} + \underset{\text{Wasser}}{2H^{2}O} =$$
$$\underset{\text{Schwefelsaures Allylamin}}{(C^{3}H^{5}.NH^{2})^{2}.H^{2}SO^{4}} + \underset{\text{Kohlenoxysulfid}}{2COS}$$

2) Erwärmt man Allylsenföl gelinde mit starker Ammoniakflüssigkeit, so scheiden sich beim Verdunsten der Flüssigkeit Krystalle von Thiosinamin (Allylschwefelharnstoff) aus.

$$\underset{\text{Schwefelcyanallyl (Allylsenföl) (99)}}{C^{3}H^{5}.CNS} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^{3}} = \underset{\text{Thiosinamin (116)}}{CS\begin{cases}NH.C^{3}H^{5}\\NH^{2}\end{cases}}$$

Das Thiosinamin leitet sich ab von Harnstoff und letzterer von der zweibasischen Kohlensäure. Werden nämlich die 2 Hydroxylgruppen der Kohlensäure durch 2 Amidgruppen NH^2 ersetzt, so erhält man den Harnstoff, der deshalb auch Carbamid oder Carbonyldiamid genannt wird. Wird in dem Harnstoff der Sauerstoff durch Schwefel und 1 Wasserstoff einer Amidgruppe durch das einwertige Radical Allyl C^3H^5 vertreten, so erhält man Thiosinamin, auch Allylschwefelharnstoff oder Allylsulfocarbamid genannt.

$$CO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad CO\left\{\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right. \qquad CS\left\{\begin{matrix}NH.C^3H^5\\NH^2\end{matrix}\right.$$

Hypothetische Kohlensäure — Harnstoff (Carbonyldiamid) — Thiosinamin (Allylschwefelharnstoff)

3) Wird Allylsenföl mit alkoholischer Kalilauge behandelt oder mit Alkohol auf 100° erhitzt, so entsteht neben Kohlensäureanhydrid und anderen Produkten Allyloxythiocarbaminsäure-Aethyläther.

$$C^3H^5.CNS + C^2H^5.OH = CS\left\{\begin{matrix}NH.C^3H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.$$

Schwefelcyanallyl (Allylsenföl) — Aethylalkohol — Allyloxythiocarbaminsäure-Aethyläther

4) Allylsenföl geht mit Wasser und Bleihydroxyd erwärmt in Diallylharnstoff (Sinapolin) über unter gleichzeitiger Bildung von kohlensaurem Blei und Schwefelblei.

$$2(C^3H^5.CNS) + 3Pb(OH)^2 =$$

Schwefelcyanallyl (Allylsenföl) — Bleihydroxyd

$$CO(NH.C^3H^5)^2 + PbCO^3 + 2PbS + 2H^2O$$

Diallylharnstoff (Sinapolin) — Kohlensaures Blei (Bleicarbonat) — Schwefelblei (Bleisulfid) — Wasser

5) Kommt Allylsenföl mit Metallen, wie Silber, Kupfer, Quecksilber, längere Zeit in Berührung, so entziehen die Metalle dem Senföl den Schwefel, sich damit zu Schwefelmetall vereinigend, und es wird Cyanallyl gebildet. Deshalb dürfen zur Destillation von Senföl keine kupfernen Destillierblasen verwendet werden.

$$C^3H^5.CNS + Cu = CuS + C^3H^5.CN$$

Schwefelcyanallyl (Allylsenföl) — Kupfer — Schwefelkupfer (Kupfersulfid) — Cyanallyl (Allylcyanid)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Oleum Sinapis.**

1) Gelbliches Oel von sehr scharfem Geruche; spez. Gew. 1,016 bis 1,022. Ein höheres spezifisches Gewicht zeigt einen Zusatz von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, ein niedrigeres von Weingeist, Benzol etc. an.

2) Unterwirft man das Senföl der Destillation, so müssen die zuerst übergehenden Anteile das gleiche spezifische Gewicht zeigen wie das ursprüngliche Oel und die zuletzt aufgefangenen Anteile. Das Sieden darf nicht unter 148° beginnen; bei dieser Temperatur mufs das Oel übergehen.

3) Giefst man zu 3 gr Senföl nach und nach unter guter Abkühlung 6 gr Schwefelsäure, so entwickelt sich beim Umschütteln schweflige Säure (richtiger Kohlenoxysulfid), die Mischung bleibt hellgelb, vollkommen klar, wird zähflüssig, bisweilen krystallinisch, und verliert den scharfen Geruch des Senföls, indem sich schwefelsaures Allylamin bildet.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Allylsenföls Nr. 1.

4) Schüttelt man 3 gr Senföl und 3 gr Weingeist mit 6 gr Ammoniak in einem Kölbchen zusammen, so klärt sich das Gemisch nach einigen Stunden in der Kälte (rasch bei 50°) und gibt gewöhnlich farblose Krystalle von Thiosinamin. Von diesen giefse man die gelbe Mutterlauge ab und dampfe sie nach und nach auf dem Wasserbade ein, indem man erst dann wieder eine neue Menge Flüssigkeit zugibt, wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Alsdann werfe man auch die Krystalle in das Abdampfschälchen und erwärme dasselbe im Wasserbade, nachdem man auch den Inhalt des Kölbchens noch mit Weingeist in dasselbe gespült hatte, bis es keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Das in dieser Weise erhaltene, 3,25 bis 3,50 gr betragende Thiosinamin ist nach dem Erkalten eine bräunliche, bei 70° schmelzende Krystallmasse von lauchartigem, durchaus nicht scharfem Geruche. Im doppelten Gewichte warmen Wassers löst sich dieselbe zu einer neutralen Flüssigkeit von etwas bitterem, aber nicht nachhaltigem Geruche auf.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Allylsenföls Nr. 2.

1 Molekül Allylsenföl (= 99) liefert 1 Molekül Thiosinamin (= 116); demnach müssen 3 gr Allylsenföl liefern:

$$99 : 116 = 3 : x; \; x = 3{,}515 \text{ gr Thiosinamin.}$$

Oesterr. Pharmac. Oleum Sinapis aethereum.

(Allylii sulfocyanidum. Allylii rhodanidum.)

Klar, farblos, von durchdringendem Geruche und brennendem Geschmacke, wirkt hautrötend. Das spez. Gew. sei 1,01. Kochpunkt 145 bis 150°. Es löst sich in 50 Teilen Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird rasch zersetzt.

XIV. Alkaloide.

Die Alkaloide oder Pflanzenbasen sind stickstoffhaltige organische Stoffe, welche meist die wirksamen Bestandteile der Pflanzen ausmachen. Ihrer Konstitution nach sind sie als Aminbasen zu betrachten und zwar die meisten als tertiäre Monamine, Nitrilbasen (siehe S. 852).

Eigenschaften. 1) Die Alkaloide stellen meist gut krystallisierbare Verbindungen dar, die in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol löslich sind. Mit Säuren verbinden sie sich direkt zu Salzen ohne Abscheidung von Wasser. Die Alkaloidsalze sind in Wasser leicht löslich, unlöslich aber in Benzol, Chloroform und Aether.

$C^{20}H^{24}N^2O^2$	+	HCl	=	$C^{20}H^{24}N^2O^2 . HCl$
Chinin		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorwasserstoffsaures Chinin

2) Aus den Auflösungen der Alkaloidsalze fällen ätzende und kohlensaure Alkalien, Ammoniak sowie ätzende alkalische Erden und Magnesiumhydroxyd die Alkaloide (a). Auflösungen von Alkaloiden fällen aus Salzlösungen der Schwermetalle meist das Metall als Hydroxyd, während Alkaloidsalze entstehen (b).

a. $C^{20}H^{24}N^2O^2 . HCl + NH^3 = C^{20}H^{24}N^2O^2 + NH^4Cl$
Chlorwasserstoffsaures Chinin — Ammoniak — Chinin — Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

b. $6C^{20}H^{24}N^2O^2 + Fe^2Cl^6 + 6H^2O =$
Chinin — Eisenchlorid (Ferrichlorid) — Wasser

$Fe^2(OH)^6 + 6(C^{20}H^{24}N^2O^2 . HCl)$
Eisenhydroxyd — Chlorwasserstoffsaures Chinin

3) Die salzsauren Salze der Alkaloide werden aus ihren Lösungen durch Platinchlorid gefällt, indem sich Doppelsalze bilden. Auch durch Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäurelösung, Phosphomolybdänsäure, eine Auflösung von Jod in Jodkalium, Pikrinsäure werden die Alkaloidsalze aus ihren Lösungen gefällt und man bezeichnet daher die Lösung dieser Stoffe als Alkaloidreagentien.

$2(C^8H^7N . HCl) + H^2PtCl^6 =$
Chlorwasserstoffsaures Coniin — Platinchloridchlorwasserstoff (Wasserstoffplatinchlorid)

$(C^8H^{17}N . HCl)^2 . PtCl^4 + 2HCl$
Coniinplatinchlorid — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

4) Konzentrierte Schwefelsäure, sowie konzentrierte Salpetersäure erzeugen mit verschiedenen Alkaloiden charakteristische Färbungen.

Man teilt die Alkaloide ein in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige.

1. Sauerstofffreie Alkaloide.

Es sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten von stark alkalischer Reaktion.

Coniin.

$C^{18}H^{17}N = C^8H^{16} . NH.$

Es findet sich in allen Teilen des Schierlings, wahrscheinlich an Aepfelsäure gebunden.

Nicotin.

$C^{10}H^{14}N^2.$

Es findet sich in den Tabaksblättern.

2. **Sauerstoffhaltige Alkaloide.**

Alkaloide der Chinarinden.

Die vorzüglichsten Alkaloide der Chinarinden sind:

Chinin	$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$
Chinidin (Cinchotin, Conchinin)	$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$
Cinchonin	$C^{19}H^{22}N^{2}O$
Cinchonidin	$C^{19}H^{22}N^{2}O$.

Aufserdem finden sich in den Chinarinden: Chinasäure, Chinagerbsäure und dessen Oxydationsprodukt Chinarot, Chinovin (Chinabitter) etc.

Die Chinasäure $C^{7}H^{12}O^{6}$ ist teils frei, teils an Alkaloiden und Calcium gebunden in den Chinarinden.

Die Chinagerbsäure findet sich teils frei, teils an Alkaloiden gebunden. Durch den Sauerstoff der Luft geht sie in Chinarot über.

Chinovin (Chinovabitter) $C^{30}H^{48}O^{8}$ ist ein Glycosid. Wird die weingeistige Lösung des Chinovins mit Salzsäuregas gesättigt, so zerfällt es in Chinovasäure und Chinovinzucker.

$$\underset{\text{Chinovin}}{C^{30}H^{48}O^{8}} + \underset{\text{Wasser}}{H^{2}O} = \underset{\text{Chinovasäure}}{C^{24}H^{38}O^{4}} + \underset{\text{Chinovinzucker}}{C^{6}H^{12}O^{5}}$$

Chinin.

$$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2} + 3H^{2}O.$$

Molekulargewicht = 378.

Darstellung. Man löst schwefelsaures Chinin mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure auf, wobei sich saures schwefelsaures Chinin bildet (a), und versetzt die Lösung mit überschüssigem Ammoniak. Es scheidet sich wasserfreies Chinin aus, das aber bald 3 Moleküle Krystallwasser aufnimmt (b). Es mufs unter 30⁰ getrocknet werden.

a. $$\underset{\text{Neutrales schwefelsaures Chinin (Chininsulfat)}}{(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2})^{2}H^{2}SO^{4}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^{2}SO^{4}} = \underset{\text{Saures schwefelsaures Chinin (Chininbisulfat)}}{2(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.H^{2}SO^{4})}$$

b. $$\underset{\text{Saures schwefelsaures Chinin (Chininbisulfat)}}{C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.H^{2}SO^{4}} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH^{3}} + \underset{\text{Wasser}}{3H^{2}O} =$$

$$\underset{\text{Chininhydrat}}{(C^{20}H^{4}N^{2}O^{2} + 3H^{2}O)} + \underset{\text{Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)}}{(NH^{4})^{2}SO^{4}}$$

Eigenschaften. 1) Das Chininhydrat bildet ein weifses, krystallinisches, leicht verwitterndes Pulver, das in Wasser nur schwierig, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlen-

stoff löslich ist. Aus der weingeistigen Lösung oder kochend heifsen wässerigen Lösung scheidet sich das Chinin wasserfrei aus. Ueber Schwefelsäure getrocknet verliert das Chininhydrat 2 Moleküle Wasser, das dritte entweicht beim Erhitzen auf 100°.

2) Versetzt man die wässerige Lösung des Chinins oder seiner Salze mit starkem Chlorwasser und tropft sofort Ammoniak zu, so färbt sich die Flüssigkeit smaragdgrün, indem sich ein grüner, harzartiger Stoff, Thalleiochin bildet.

3) In konzentrierter Schwefelsäure ist das Chinin farblos oder schwach gelblich löslich. Rauchende Schwefelsäure verwandelt es in Chininschwefelsäure (Sulfochininsäure).

$$2\,C^{20}H^{24}N^2O^2 + SO^3 = C^{40}H^{48}N^4O^4.SO^3$$

Chinin — Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd) — Chininschwefelsäure (Sulfochininsäure)

4) Wird Chinin mit Kaliumhydroxyd der Destillation unterworfen, so bildet sich neben anderen Stoffen Chinolin C^9H^7N, das überdestilliert. Es stellt eine farblose, brennbare Flüssigkeit dar. Das Chinolin bildet sich auch beim Erhitzen von Nitrobenzol (a) oder Amidobenzol (b) mit Glycerin und Schwefelsäure. Es entsteht saures schwefelsaures Chinolin; wird dasselbe mit Aetznatron erhitzt, so geht Chinolin mit Wasserdämpfen über (c).

a. $$C^6H^5.NO^2 + C^3H^5(OH)^3 + H^2SO^4 =$$

Nitrobenzol — Glycerin — Schwefelsäure

$$C^9H^7N.H^2SO^4 + 3\,H^2O + O^2$$

Saures schwefelsaures Chinolin — Wasser — Sauerstoff

b. $$C^6H^5.NH^2 + C^3H^5(OH)^3 + H^2SO^4 =$$

Amidobenzol (Anilin) — Glycerin — Schwefelsäure

$$C^9H^7N.H^2SO^4 + 3\,H^2O + H^2$$

Saures schwefelsaures Chinolin — Wasser — Wasserstoff

c. $$C^9H^7N.H^2SO^4 + 2\,NaOH =$$

Saures schwefelsaures Chinolin — Natriumhydroxyd

$$C^9H^7N + Na^2SO^4 + 2\,H^2O$$

Chinolin — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Wasser

Derivate des Chinolins sind die in neuerer Zeit angewendeten Antipyretica: Kairin, Antipyrin und Thallin.

Das Kairin ist Oxychinolinmethylhydrür.

Das Antipyrin ist Dimethyloxychinizin. Es wird erhalten durch Erhitzen von Methyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkahol auf 100° in einem zugeschmolzenen Glasrohre.

Das Thallin ist der Methyläther des tetrahydrierten Paraoxychinolins und besitzt die Formel $C^9H^6 . H^4N(O . CH^3)$.

Oesterr. Pharmac. Chininum.
(Chinium. Quinia.)

Prüfung. 1) Eine weifse, zerreibliche Masse von undeutlich krystallinischer Struktur, sehr bitterem Geschmack, die bei 120° schmilzt, in ungefähr 400 Teilen kaltem Wasser, in Weingeist von 90 Prozent fast in allen Verhältnissen, in 60 Teilen Aether, in 2 Teilen Chloroform, in 200 Teilen Glycerin löslich ist.

2) Wird Chinin in Chlorwasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein grüner Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak sich mit grüner Farbe löst (Thalleiochinreaktion).

Chininsalze.

Neutrales schwefelsaures Chinin (Chininsulfat).

$$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 . H^2SO^4 + 8H^2O.$$

Molekulargewicht = 890.

Darstellung. Das schwefelsaure Chinin wird aus chininreichen Chinarinden fabrikmäfsig dargestellt. Die gepulverte Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und dadurch die an Chinasäure und Chinagerbsäure gebundenen Chinabasen an Schwefelsäure gebunden und gelöst. Die Lösung wird mit Kalkmilch übersättigt, wodurch die Chinabasen und Calciumsalze gefällt werden, und der Niederschlag mit kochendem Alkohol ausgezogen, der Chinin und die übrigen Alkaloide löst. Die weingeistige Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisiert und der Weingeist durch Destillation entfernt. Das schwer lösliche schwefelsaure Chinin krystallisiert heraus, während die leichter löslichen schwefelsauren Salze des Chinidins, Cinchonins, Cinchonidins in Lösung bleiben. Das schwefelsaure Chinin wird zur Reinigung wiederholt in kochendem Wasser gelöst, mit Tierkohle behandelt und krystallisieren gelassen.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Chininum sulfuricum.

1) Weifse, biegsame Krystallnadeln von bitterem Geschmacke, welche sich in 6 Teilen siedenden Weingeistes, in 25 Teilen siedenden Wassers auflösen. In der Kälte sind dazu 800 Teile Wasser erforderlich; diese Lösung zeigt keine Fluorescenz und keine oder doch keine saure Reaktion auf Lakmuspapier. 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure ruft in der Auflösung blaue Fluorescenz hervor.

2) Fügt man zu 5 Teilen der kalt gesättigten wässerigen Lösung 1 Teil Chlorwasser, so wird sie grün, wenn man Ammoniak zutröpfelt (Thalleiochinreaktion.)

3) Die wässerige Lösung wird durch salpetersaures Baryum gefällt, indem sich schwefelsaures Baryum ausscheidet (a). Durch salpetersaures Silber wird sie nicht gefällt. Eine Fällung würde chlorwasserstoffsaures Chinin oder eine andere Chlorverbindung anzeigen (b).

a. $(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2})^{2}H^{2}SO^{4} + Ba(NO^{3})^{2} =$

Neutrales schwefelsaures Chinin (Chininsulfat) — Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)

$BaSO^{4} + 2(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.HNO^{3})$

Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Salpetersaures Chinin (Chininnitrat)

b. $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.HCl + AgNO^{3} =$

Chlorwasserstoffsaures Chinin (Chininhydrochlorat) — Salpetersaures Silber (Silbernitrat)

$AgCl + C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.HNO^{3}$

Chlorsilber (Silberchlorid) — Salpetersaures Chinin (Chininnitrat)

4) Von 100 Teilen des Chininsalzes müssen nach dem Trocknen bei 100° mindestens 85 Teile übrig bleiben. Ein geringerer Rückstand würde einen zu grofsen Wassergehalt, ein gröfserer Verwitterung des Salzes anzeigen.

1 Molekül neutrales schwefelsaures Chinin (= 890) enthält 8 Moleküle Krystallwasser (8 . 18 = 144). 100 Teile des Salzes enthalten daher:

$$890 : 144 = 100 : x; \quad x = 16{,}18 \text{ Teile Wasser.}$$

Da das Salz beim Erhitzen auf 100° alles Wasser abgibt, so müssten 100—16,18 = 83,82 Teile Rückstand bleiben. Da das Salz aber sehr leicht verwittert, so besitzt es meist etwas weniger als 8 Moleküle Wasser und der Rückstand beim Trocknen wird deshalb etwas mehr betragen.

5) 2 gr des Salzes schüttle man bei 15° mit 20 ccm Wasser und filtriere nach einer halben Stunde 5 ccm in ein Probierröhrchen. Hierauf mische man allmählich Ammoniak zu, bis das ausgeschiedene Chinin wieder aufgelöst ist. Das hierzu erforderliche Ammoniak darf nicht mehr als 7 ccm betragen.

1 Teil schwefelsaures Chinin bedarf zur Lösung 800 Teile Wasser von 15°, während die schwefelsauren Salze des Cinchonins, Chinidins und Cinchonidins viel löslicher sind. Enthält das schwefelsaure Chinin letztere Alkaloide, so gehen auch diese beim Schütteln mit Wasser in Lösung und werden mit dem Chinin durch das Ammoniak gefällt. Während aber zur Fällung und zum Wiederauflösen des Chinins nur 7 ccm Ammoniak nötig sind, brauchen die übrigen Alkaloide zur Wiederlösung viel mehr Ammoniak.

$(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2})^{2}.H^{2}SO^{4} + 2NH^{3} = C^{20}H^{24}N^{2}O^{2} + (NH^{4})^{2}SO^{4}$

Schwefelsaures Chinin (Chininsulfat) — Ammoniak — Chinin — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

6) Durchfeuchtet man das schwefelsaure Chinin mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure, so darf es sich nicht färben. Entsteht durch Salpetersäure eine rote Färbung, so deutet dieses auf Morphin, entsteht durch Schwefelsäure eine gelbe, braune oder rote Färbung, so sind fremde Alkaloide oder organische Stoffe zugegen.

7) 1 gr schwefelsaures Chinin löse sich in 7 ccm eines Gemenges von 2 Volumen Chloroform und 1 Volumen absolutem Weingeist nach kurzem Erwärmen auf 40 bis 50° vollständig; die Lösung bleibe auch nach dem Erkalten vollkommen klar. Findet keine vollständige Lösung statt, oder eine Trübung beim Erkalten, so deutet dieses auf Zucker, anorganische Salze, schwefelsaure Salze des Chinidins, Cinchonidins etc.

Oesterr. Pharmac. Chininum sulfuricum.

(Sulfas quinicus. Quiniae Sulfas. Chininum sulfuricum basicum.)

Prüfung. 1) Nadelfömige, sehr zarte, seidenglänzende Krystalle von äufserst bitterem Geschmack. Sie verwittern in trockner Luft und bei gelinder Wärme, lösen sich in ungefähr 740 Teilen kaltem und 30 Teilen kochendem Wasser, in 60 Teilen Weingeist von 90 Prozent.

2) Werden 0,5 gr des Salzes in einer Probierröhre innig gemengt mit 5 gr Aether, dem 1,5 gr Ammoniak zugesetzt ist, so mufs sich nach dem Schütteln die Lösung in eine ätherische und eine wässerige Schichte trennen und jede klar sein. Durch das Ammoniak wird das Chinin gefällt, das sich sogleich in Aether löst. Ist schwefelsaures Cinchonin oder Cinchonidin zugegen, so werden auch diese Alkaloide gefällt; sie sind aber in Aether nur wenig löslich und die ätherische Schichte wird sich trüben.

3) Mit Schwefelsäure benetzt, darf es die Farbe nicht wechseln. Eine rote Färbung würde Salicin, eine dunkle Zucker oder andere organische Stoffe anzeigen.

4) Es verbrenne, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Saures schwefelsaures Chinin (Chininbisulfat).

$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.H^{2}SO^{4} + 7H^{2}O.$

Molekulargewicht = 548.

Darstellung. 10 Teile neutrales schwefelsaures Chinin werden in 50 Teilen heifsen Wassers unter Zusatz von 7 Teilen verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen.
Formel siehe bei Darstellung von Chinin a.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Chininum bisulfuricum.

1) Weifse, glänzende Prismen von bitterem Geschmacke, welche mit 11 Teilen Wasser und 32 Teilen Weingeist blau fluorescierende, saure Lösungen geben. Verdünnt man eine oder die andere dieser Lösungen mit ungefähr 200 Teilen Wasser und 50 Teilen Chlorwasser, so wird die Flüssigkeit grün, wenn man Ammoniak zutröpfelt (Thalleiochinreaktion).

2) Die wässerige Auflösung des Salzes wird durch salpetersaures Baryum (a), nicht durch salpetersaures Silber getrübt. Es würde dieses Chlorverbindungen anzeigen (b).

a. $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.H^{2}SO^{4}$ (Saures schwefelsaures Chinin (Chininbisulfat)) + $Ba(NO^{3})^{2}$ (Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)) =

$BaSO^{4}$ (Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat)) + $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.HNO^{3}$ (Salpetersaures Chinin (Chininnitrat)) + HNO^{3} (Salpetersäure)

b. *Formel siehe bei Prüfung von Chininum sulfuricum Nr. 3 b.*

3) Im Glasrohre schmilzt das Salz bei 80°; trocknet man bei 100°, so bleiben 77 Teile zurück. Ein geringerer Rückstand würde zu grofsen Wassergehalt, ein gröfserer Verwitterung des Salzes anzeigen. 1 Molekül saures schwefelsaures Chinin (= 548) enthält 7 Moleküle Wasser (7 . 18 = 126). 100 Teile des Salzes enthalten daher:

$$548 : 126 = 100 : x; \quad x = 22,99 \text{ Teile Wasser,}$$

welche beim Trocknen entweichen; es müssen demnach 100 — 22,99 = 77 Teile wasserfreies Salz zurückbleiben.

4) Man trocknet 2 gr des Salzes mit 1 gr Ammoniak ein und prüfe den Rückstand wie bei Chininum sulfuricum angegeben (siehe dieses!) Durch das Eintrocknen mit Ammoniak wird das saure Salz in das neutrale übergeführt.

$2(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.H^{2}SO^{4})$ (Saures schwefelsaures Chinin (Chininbisulfat)) + $2NH^{3}$ (Ammoniak) =

$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 . H^2SO^4$ + $(NH^4)^2SO^4$

Neutrales schwefelsaures Chinin (Chininsulfat) — Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)

5) Durchfeuchtet man das Salz mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, so darf es sich nicht färben (siehe bei Prüfung von Chininum sulfuricum, Nr. 6).

Das Salz ist vor Licht geschützt aufzubewahren, da es sich am Sonnenlichte gelblich bis bräunlich färbt, indem Chinin in das isomere Chinicin übergeht.

Oesterr. Pharmac. Chininum bisulfuricum.

(Bisulfas Chinii. Chininum sulfuricum neutrum.)

Darstellung. 20 gr schwefelsaures Chinin löse man in 14 gr verdünnter Schwefelsäure und 200 gr Wasser, verdunste die Lösung an einem warmen Orte und bringe sie durch zeitweiliges Abkühlen zur Krystallisation.

Formel siehe bei Darstellung von Chinin a.

Prüfung. Die rechtwinkligen, prismatischen Krystalle seien bei 13° in 11 Teilen Wasser löslich, an der Luft verwitternd, von bitterem, nicht saurem Geschmacke. Die wässerige Lösung schillert bläulich.

Chlorwasserstoffsaures Chinin (Chininhydrochlorat).

$$C^{20}H^{24}N^2O^2 . HCl + 2H^2O.$$

Molekulargewicht = 396,5.

Darstellung. 1) Man fällt aus schwefelsaurem Chinin durch kohlensaures Natrium Chininhydrat (a) und löst dieses in Salzsäure (b). Die neutrale Lösung verdunste man bei ungefähr 40° und lasse krystallisieren.

a. $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4$ + Na^2CO^3 + $5H^2O$ =

Schwefelsaures Chinin (Chininsulfat) — Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat) — Wasser

$2(C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O)$ + Na^2SO^4 + CO^2

Chininhydrat — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

b. $(C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O)$ + HCl =

Chininhydrat — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

$C^{20}H^{24}N^2O^2 . HCl$ + $3H^2O$

Chlorwasserstoffsaures Chinin (Chininhydrochlorat) — Wasser

2) 40 gr schwefelsaures Chinin löse man in kochendem Wasser und tröpfle eine heifse Lösung von 11 gr Chlorbaryum in 30 gr Wasser hinzu. Es scheidet sich schwefelsaures Baryum aus, das man absetzen läfst und abfiltriert. Die Lösung des chlorwasserstoffsauren Chinins wird bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Krystallisation gebracht.

$$[(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 . H^2SO^4 + 8H^2O] + (BaCl^2 + 2H^2O) =$$

Schwefelsaures Chinin (Chininsulfat) (890) — Chlorbaryum (Baryumchlorid) (244)

$$2(C^{20}H^{24}N^2O^2 . HCl + 2H^2O) + BaSO^4 + 6H^2O$$

Chlorwasserstoffsaures Chinin (Chininhydrochlorat) (2 . 396,5) — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Wasser

---

Deutsche Pharmac. Prüfung von Chininum hydrochloricum.

1) Weifse Krystallnadeln von bitterem Geschmacke, welche mit 3 Teilen Weingeist und mit 34 Teilen Wasser neutrale, nicht fluorescierende Lösungen geben. Fügt man einer dieser mit ungefähr 200 Teilen Wasser verdünnten Lösungen 50 Teile Chlorwasser hinzu, so wird sie grün, wenn man Ammoniak zutröpfelt (Thalleiochinreaktion).

2) Durch salpetersaures Silber entsteht in der Auflösung des Salzes ein weifser Niederschlag von Chlorsilber.

Formel siehe bei Prüfung von Chininum sulfuricum Nr. 3 b.

3) Von 100 Teilen des Salzes, welche man bei 100° trocknet, müssen 91 Teile zurückbleiben. Ein geringerer Rückstand würde einen zu grofsen Wassergehalt, ein gröfserer Verwitterung des Salzes anzeigen.

1 Molekül des chlorwasserstoffsauren Chinins (= 396,5) enthält 2 Moleküle Wasser (2 . 18 = 36); 100 Teile des Salzes enthalten daher:

$$396{,}5 : 36 = 100 : x; \quad x = 9{,}07 \text{ Teile Wasser,}$$

welche beim Trocknen entweichen; es müssen daher 100 — 9,07 = 90,93 Teile wasserfreies Salz zurückbleiben.

4) Man dampfe 2 gr des Salzes mit 1 gr schwefelsaurem Natrium und 20 gr Wasser zur Trockne ein, koche den Rückstand mit 12 gr Weingeist aus und verdampfe das Filtrat. Das jetzt zurückbleibende schwefelsaure Chinin prüfe man wie bei Chininum sulfuricum angegeben (siehe dieses!). Das Eintrocknen des Salzes mit schwefelsaurem Natrium hat den Zweck, das Salz in schwefelsaures Chinin überzuführen. Wird der Rückstand aber mit Weingeist gekocht, wie die Pharmacopoe vorschreibt, so findet wieder eine Rückbildung in chlorwasserstoffsaures Chinin und schwefelsaures Natrium statt. Man verfährt daher besser, wenn man 2 gr des Salzes und 2 gr schwefelsaures Natrium mit 20 gr Wasser anrührt, $^1/_2$ Stunde bei 15° unter öfterem Umschütteln stehen läfst und dann 5 ccm der Flüssigkeit auf dem Filter abprefst. Die Flüssigkeit wird wie bei Chininum sulfuricum angegeben auf fremde Chinaalkaloide geprüft.

$$2(C^{20}H^{24}N^2O^2 . HCl) + Na^2SO^4 =$$

Chlorwasserstoffsaures Chinin (Chininhydrochlorat) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

$$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 . H^2SO^4 + 2NaCl$$

Schwefelsaures Chinin (Chininsulfat) — Chlornatrium (Natriumchlorid)

5) Die Lösung des Salzes in 100 Teilen Wasser darf durch salpetersaures Baryum nur sehr schwach, durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt werden. Im ersteren Falle wäre schwefelsaures Chinin (a), im letzteren Chlorbaryum (b) zugegen.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Chininum sulfuricum Nr. 3 a.*

b. $$BaCl^2 + H^2SO^4 = BaSO^4 + 2HCl$$

Chlorbaryum (Baryumchlorid) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

6) Mit Salpetersäure befeuchtet darf das Salz nicht rot werden; es würde dieses fremde Alkaloide, wie Morphin, Strychnin anzeigen. Schüttelt man das Salz 5 Minuten mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Chlorwasser, so darf keine Gelbfärbung eintreten. Ist Morphin zugegen, so entsteht sogleich eine gesättigt gelbe Flüssigkeit.

(Da auch morphinfreies Chininsalz mit Chlorwasser sich gelb färbt, so prüft man besser auf Morphin, indem man 0,05 des Salzes mit 10 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure mischt; es darf keine rotgelbe Färbung entstehen.)

Oesterr. Pharmac. Chininum hydrochloricum.

(Murias Chinini. Chininum muriaticum. Quiniae Murias.)

Darstellung. Siehe bei Darstellung von chlorwasserstoffsaurem Chinin Nr. 2.

Prüfung. 1) Die Krystalle sind weifs, seidenglänzend, nadelförmig, höchst bitter schmeckend, in 24 Teilen Wasser und in 9 Teilen Chloroform löslich.

2) Sie sollen frei sein von schwefelsaurem Chinin, von Baryum und von anderen Verunreinigungen (siehe Prüfung von Chininum hydrochloricum, Deutsche Pharmac. Nr. 5 und 6.)

Deutsche Pharmac. Chininum ferro-citricum.

Das Präparat stellt ein Gemenge von citronensaurem Eisenoxyduloxyd, basisch citronensaurem Eisenoxyd und citronensaurem Chinin dar.

Darstellung. 6 Teile Citronensäure löse man in 500 Teilen Wasser und digeriere unter öfterem Bewegen 48 Stunden mit 3 Teilen gepulverten Eisens, worauf man filtriert und zu einem dünnen Syrup abdampft. Nach dem Erkalten füge man hinzu 1 Teil Chinin (aus 1,3 Teilen schwefelsaurem Chinin durch Natronlauge frisch zu fällen (a). Nachdem dieses vollständig gelöst, breite man die Flüssigkeit auf Glas- oder Porzellanplatten aus und trockne.

Wird Eisen mit Citronensäurelösung digeriert, so bildet sich zuerst schwer lösliches citronensaures Eisenoxydul unter Freiwerden von Wasserstoff (b). Beim Eindampfen geht dieses durch den Sauerstoff der Luft teilweise in citronensaures Eisenoxyd über (c), das mit dem citronensauren Eisenoxydul eine leicht lösliche Verbindung bildet. Wird frisch gefälltes Chininhydrat zugesetzt, so verwandelt dieses das citronensaure Eisenoxyd in basisch citronensaures Eisenoxyd, indem es zu citronensaurem Chinin wird (d).

a. $$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 . H^2SO^4 + 2NaOH + 4H^2O =$$

Schwefelsaures Chinin (Chininsulfat) (890) — Natriumhydroxyd — Wasser

$$2(C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O) + Na^2SO^4$$

Chininhydrat (2 . 378) — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat)

b. $$2[C^3H^4(OH)(CO . OH)^3] + 3Fe =$$

Citronensäure — Eisen

$$[C^3H^4(OH)(CO . O)^3]^2Fe^3 + 3H^2$$

Citronensaures Eisenoxydul (Ferrocitrat) — Wasserstoff

c. $$2([C^3H^4(OH)(CO . O)^3]^2Fe^3) + 2[C^3H^4(OH)(CO . OH)^3] + 3O =$$

Citronensaures Eisenoxydul (Ferrocitrat) — Citronensäure — Sauerstoff

$$3([C^3H^4(OH)(CO . O)^3]^2Fe^2) + 3H^2O$$

Citronensaures Eisenoxyd (Ferricitrat) — Wasser

d. $2\left([C^3H^4(OH)(CO.O)^3]^2Fe^2\right) + 2(C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O) =$

Citronensaures Eisenoxyd (Ferricitrat) — Chininhydrat

$\left([C^3H^4(OH)(CO.O)^3]^2Fe^2 + Fe^2(OH)^6\right)$

Basisch citronensaures Eisenoxyd (Ferrisubcitrat)

$+ \quad 2[C^3H^4(OH)(CO.OH)^3.C^{20}H^{24}N^2O^2]$

Citronensaures Chinin (Chinincitrat)

Prüfung. 1) Glänzende, durchscheinende, dunkelrotbraune Blättchen von eisenartigem und bitterem Geschmacke; in Wasser langsam, aber in jedem Verhältnis löslich, wenig löslich in Weingeist.

2) 1 gr des Präparats in 4 ccm Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und mit 10 Teilen Aether geschüttelt, liefere nach dem Verdunsten des abgehobenen Aethers mindestens 0,09 gr Chinin. Das Natriumhydroxyd fällt Eisenhydroxyd und Chinin und letzteres wird vom Aether gelöst.

$[(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + Fe^2(OH)^6] + C^6H^8O^7.C^{20}H^{24}N^2O^2 + 9NaOH =$

Basisch citronensaures Eisenoxyd (Basisches Ferricitrat) — Citronensaures Chinin (Chinincitrat) — Natriumhydroxyd

$(C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O) + 2Fe^2(OH)^6 + 3C^6H^5Na^3O^7$

(Chininhydrat) — Eisenhydroxyd — Citronensaures Natrium (Natriumcitrat)

Das Präparat mufs vor Licht geschützt aufbewahrt werden, indem es durch das Licht desoxydiert wird.

Chinoidinum.

Dasselbe enthält aufser extraktiven Stoffen der Chinarinden die amorphen Basen: Chinin, Chinidin, Cinchonidin, Chinicin und Cinchonin.

Prüfung. 1) Braune oder schwarzbraune, harzartige Masse, leicht zerbrechlich, mit muscheligem, glänzendem Bruche, von bitterem Geschmacke, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in angesäuertem Wasser, Weingeist und Chloroform.

2) 1 gr Chinoidinum mufs sich in einer Mischung von 1 gr verdünnter Essigsäure und 9 gr Wasser in der Kälte bis auf einen geringen Rückstand klar lösen. Beigemengte Harze bleiben im Rückstand. 1 gr Chinoidinum sei in 9 gr kalten verdünnten Weingeistes klar löslich.

3) Beim Verbrennen darf es nicht mehr als 0,5 bis 0,7 gr Asche hinterlassen. Ein gröfserer Rückstand würde Beimengungen von anorganischen Salzen anzeigen.

Gerbsaures Chinin.

Darstellung. 1 Teil schwefelsaures Chinin löse man in 30 Teilen Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und tröpfle 3 Teile Gerbsäure, in 30 Teilen Wasser gelöst, hinzu. Der Niederschlag wird etwas ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Je nach der Darstellungsweise besitzt das Präparat eine verschiedene Zusammensetzung.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Chininum tannicum.**

1) Amorphes, gelbliches Pulver von zusammenziehendem Geschmacke, sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Beim Erwärmen mit Wasser ballt es sich zusammen. Die wässerige Flüssigkeit nimmt mit Eisenchlorid versetzt eine schwarzblaue Färbung an.

2) Das mit der doppelten Menge gepulverten Bleioxyds und Wasser zu einem Brei innig verriebene und bei gelinder Wärme getrocknete Präparat soll mit Weingeist ausgezogen eine Lösung geben, die beim Verdunsten Chinin hinterläfst.

Schwefelsaures Chinidin.

$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 . H^2SO^4 + 2H^2O.$

Darstellung. Man zieht Chinoidinum mit Aether aus, verdunstet den Aether, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, behandelt die Lösung zur Entfärbung mit Tierkohle und verdunstet zur Krystallisation.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Chinidinum sulfuricum.**

1) Sehr zarte, nadelförmige, farblose Krystalle von bitterem Geschmacke. Sie sind in Wasser zwar leichter als das schwefelsaure Chinin, aber in verschiedenem Grade löslich, so dafs 1 Teil des Salzes zwischen 100 und 300 Teile Wasser von 15° zur Lösung bedarf. Wird die gesättigte wässerige Lösung mit Ammoniak gefällt, so ist zur Wiederauflösung des Niederschlags mehr als die zehnfache Menge Ammoniak erforderlich.

$$\underset{\text{Schwefelsaures Chinidin (Chinidinsulfat)}}{(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 . H^2SO^4} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} = \underset{\text{Chinidin}}{2C^{20}H^{24}N^2O^2} + \underset{\text{Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)}}{(NH^4)^2SO^4}$$

2) Eine konzentrierte Jodkaliumlösung erzeugt in der schwefelsauren Chinidinlösung einen weifsen körnigen Niederschlag von jodwasserstoffsaurem Chinidin, der in 1250 Teilen Wasser bei 15° gelöst wird.

$$\underset{\text{Schwefelsaures Chinidin (Chinidinsulfat)}}{(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 . H^2SO^4} + \underset{\text{Jodkalium (Kaliumjodid)}}{2KJ} = \underset{\text{Jodwasserstoffsaures Chinidin}}{2(C^{20}H^{24}N^2O^2 . HJ)} + \underset{\text{Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)}}{K^2SO^4}$$

3) Es sei ohne Rückstand verbrennlich.

4) In konzentrierter Schwefelsäure sei es löslich, ohne dafs eine dunklere Färbung eintritt, herrührend von fremden organischen Stoffen.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden.

Deutsche Pharmac.

20 gr Chinarindenpulver schüttle man kräftig mit 10 gr Ammoniak, 20 gr Weingeist, 170 gr Aether und giefse nach einem Tage 120 gr klar ab. Die

äther-weingeistige Flüssigkeit enthält vorzüglich die Alkaloide Chinin und Chinidin gelöst. Nach Zusatz von 3 ccm Normalsalzsäure (und ca. 10 ccm Wasser) entferne man den Aether (und auch den Weingeist) durch Destillation und Verdunstung und füge nötigenfalls noch so viel Salzsäure zu, dafs die Lösung sauer reagiert. Die Alkaloide sind als salzsaure Salze in Lösung (a). Nach dem Filtrieren versetze man in der Kälte mit 3,5 ccm Normalkalilösung, wodurch die Alkaloide als Hydrate gefällt werden (b). Nachdem sich dieselben abgesetzt, tropfe man zu der klar darüber stehenden Flüssigkeit noch so lange Kalilauge, als ein weiterer Niederschlag entsteht. Schliefslich wasche man den gesamten Niederschlag auf dem Filter nach und nach mit wenig Wasser aus, bis die abfliefsenden Tropfen, an die Oberfläche einer in der Kälte gesättigten neutralen wässerigen Auflösung von schwefelsaurem Chinin gleitend, keine Trübung von Chininhydrat mehr hervorruft, bis also kein Kaliumhydroxyd mehr vorhanden (c). Nach dem Abtropfen presse man die Alkaloide gelinde zwischen Filtrierpapier und trockne sie an der Luft hinlänglich, um sie in ein Glasschälchen bringen zu können, in welchem man sie über Schwefelsäure trocknet, wobei sie 2 Moleküle Hydratwasser verlieren. Zuletzt trockne man sie im Wasserbade vollkommen aus. Das Gewicht der Alkaloide darf nicht weniger als 0,42 gr betragen.

Kocht man ein wenig dieser Alkaloide mit dem 300fachen Gewichte Wasser, so müssen sich nach dem Erkalten Flocken von Chinin aus dem Filtrate abscheiden. Wenn man 5 Teilen der davon abgegossenen und abgekühlten Lösung 1 Teil Chlorwasser zusetzt und sogleich Ammoniak zutröpfelt, so mufs eine schön grüne Färbung eintreten (Thaleiochinreaktion).

a. $C^{20}H^{24}N^2O^2 + HCl = C^{20}H^{24}N^2O^2.HCl$

Chinin + Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) = Chlorwasserstoffsaures Chinin (Chininhydrochlorat)

b. $C^{20}H^{24}N^2O^2.HCl + KOH + 2H^2O = (C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O) + KCl$

Chlorwasserstoffsaures Chinin (Chininhydrochlorat) + Kaliumhydroxyd + Wasser = Chininhydrat + Chlorkalium (Kaliumchlorid)

c. $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 2KOH + 4H^2O = 2(C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O) + K^2SO^4$

Schwefelsaures Chinin (Chininsulfat) + Kaliumhydroxyd + Wasser = Chininhydrat + Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

Oesterr. Pharmac.

100 Teile Cortex Chinae ruber müssen mindestens 2,5 Teile
„ „ „ „ regius „ „ 2 „
„ „ „ „ fuscus „ „ 1 Teil
Chinaalkaloide enthalten.

20 gr der gepulverten roten Chinarinde oder der Königschinarinde oder 40 gr der braunen Chinarinde werden mit 5 gr (oder bei der braunen Rinde mit 10 gr) Kalk innig gemischt, der vorher mit der doppelten Menge Wassers abgelöscht wurde. Es werden dadurch die Chinaalkaloide frei, während Chinarot und Chinasäure an das Calcium gebunden werden. Das bei schwacher Wärme getrocknete Gemenge wird in einem Kolben mit der 10fachen Menge 90prozentigem Weingeist ausgekocht, um die Alkaloide in Lösung zu bringen, und diese Operation zweimal wiederholt. Die vereinigten Auszüge werden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch schwefelsaure Salze der Alkaloide entstehen, und gelöster Kalk als schwefelsaures Calcium gefällt wird, filtriert, der Weingeist abdestilliert und die restierende Flüssigkeit im Wasserbade eingeengt. Nach etwa 6 Stunden wird von den ausgeschiedenen harzigen und färbenden Stoffen abfiltriert und das Filtrat mit so viel Natronlauge versetzt, als zur völligen Fällung

der Alkaloide nötig. Der Niederschlag wird auf einem Filter von bekanntem Gewichte gesammelt, vorsichtig ausgewaschen und getrocknet. Die aus der roten Chinarinde gewonnenen Alkaloide müssen mindestens 0,5 gr, die aus der Königschinarinde und aus der braunen Chinarinde mindestens 0,4 gr betragen.

Alkaloide des Opiums.

Die vorzüglichsten Alkaloide des Opiums sind:

Morphin	$C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O$
Codein	$C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O$
Thebain	$C^{19}H^{21}NO^3$
Papaverin	$C^{21}H^{21}NO^4$
Narcotin	$C^{22}H^{23}NO^7$
Narcein	$C^{23}H^{29}NO^9$ etc.

Aufserdem enthält das Opium noch zwei indifferente Stoffe, das Meconoisin $C^8H^{10}O^2$ und das Meconin $C^{10}H^{10}O^4$. Die Alkaloide sind zum gröfsten Teile an die dreibasische Meconsäure $C^{10}H^{12}O^5$ gebunden.

Morphin.

$C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O$.

Molekulargewicht = 303.

Darstellung. Das Morphin ist im Opium an Meconsäure gebunden. Es wird daraus in chemischen Fabriken auf verschiedene Weise gewonnen. Gewöhnlich wird Opium mit warmem Wasser ausgezogen, die Auszüge mit Chlorcalciumlösung versetzt, wodurch meconsaures Calcium gefällt wird und die Alkaloide als chlorwasserstoffsaure Salze in Lösung gehen. Die filtrierte Lösung wird zur Syrupconsistenz verdampft und erkalten gelassen. Es krystallisiert chlorwasserstoffsaures Morphin und Codein heraus, während die übrigen Alkaloide in der Mutterlauge bleiben. Zur Trennung beider Salze werden dieselben in Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt, umkrystallisiert und die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wodurch nur das Morphin gefällt wird, während Codein gelöst bleibt. Das Morphin wird aus siedendem Alkohol umkrystallisiert.

Eigenschaften. 1) Das Morphin wird von Säuren vollständig neutralisiert, indem es sich damit zu Salzen vereinigt. Von ätzenden Alkalien und alkalischen Erden, sowie von Ammoniak wird es gelöst. Durch Chlorammonium wird es aus diesen Lösungen abgeschieden. Auch die kohlensauren Salze der Alkalimetalle, nicht aber die sauren kohlensauren Salze derselben, fällen Morphin aus seinen Salzlösungen.

2) Wird Morphin vorsichtig mit übermangansaurem Kalium oxydiert oder die Lösung des Morphins in Ammoniak an der Luft stehen gelassen, so bildet sich Oxydimorphin.

$2C^{17}H^{19}NO^{3}$	+	O	=	$C^{34}H^{36}N^{2}O^{6}$	+	$H^{2}O$
Morphin		Sauerstoff		Oxydimorphin		Wasser

3) Konzentrierte Salpetersäure löst das Morphin mit blutroter Farbe, die allmählich gelb wird.

4) Erhitzt man Morphin im zugeschmolzenen Rohre mit Salzsäure auf 140 bis 150°, so bildet sich chlorwasserstoffsaures Apomorphin (a). Versetzt man mit saurem kohlensaurem Natrium, so scheidet sich Apomorphin aus, Kohlensäureanhydrid entweicht und Chlornatrium ist in Lösung (b). Wird das Apomorphin in Chloroform oder Aether gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich chlorwasserstoffsaures Apomorphin krystallinisch ab.

a. $C^{17}H^{19}NO^{3}$	+	HCl	=	$C^{17}H^{17}NO^{2}.HCl$	+	$H^{2}O$
Morphin		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Chlorwasserstoffsaures Apomorphin		Wasser

b. $C^{17}H^{17}NO^{2}.HCl$	+	$NaHCO^{3}$	=
Chlorwasserstoffsaures Apomorphin		Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat)	

$C^{17}H^{17}NO^{2}$	+	$NaCl$	+	CO^{2}	+	$H^{2}O$
Apomorphin		Chlornatrium (Natriumchlorid)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

---

Oesterr. Pharmac. Morphinum (Morphia; Morphina).

Prüfung. 1) Die prismatischen Krystalle sind farblos, glänzend, von bitterem Geschmacke. Sie lösen sich in 500 Teilen heifsen Wassers, in 90 Teilen Weingeist von 90 Prozent; Chloroform löst nur eine sehr kleine Menge derselben, in Aether und in Glycerin sind sie unlöslich. Die wässerige Lösung reagiert auf Lakmuspapier alkalisch, färbt sich mit einer Lösung von Eisenchlorid blau, verliert aber auf Zusatz von Säuren diese Farbe.

2) Beim Glühen soll es ohne Rückstand verbrennen.

Apomorphinum hydrochloricum.

Prüfung. Das grauweifse, mit kleinen, farblosen, glänzenden Krystallen untermischte Pulver wird an feuchter Luft grün, löst sich in Wasser, Weingeist, Aether und in Chloroform. Die farblose wässerige Lösung reagiert neutral, beim Erwärmen färbt sie sich rascher grün und zeigt dann eine alkalische Reaktion. Die wässerige Lösung nimmt auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure eine blutrote, mit Eisenchlorid behandelt eine amethyst, mit Aetzkali versetzt eine schwarze Färbung an; mit saurem kohlensaurem Natrium gibt sie einen weifsen Niederschlag von Apomorphin, der sich mit pupurner Farbe in Aether, mit veilchenblauer in Chloroform auflöst.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Morphins Nr. 4 b.

Deutsche Pharmac. **Prüfung von Apomorphinum hydrochloricum.**

1) Weifses oder grauweifses, trockenes, krystallinisches, neutrales Pulver, in Wasser löslich, in Aether oder Chloroform fast unlöslich. Das Salz färbt sich an feuchter Luft bei Einwirkung von Licht bald grün. Salpetersäure färbt es blutrot.

2) Es löst sich in überschüssiger Natronlauge; die Lösung färbt sich an der Luft rasch purpurrot, später schwarz.

3) Salpetersaure Silberlösung wird durch die alkalische Lösung des Salzes reduziert.

4) Der durch saures kohlensaures Natrium entstehende Niederschlag von Apomorphin färbt sich an der Luft schnell grün.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Morphins Nr. 4 b.

5) Die wässerige Lösung des Salzes sei farblos oder nicht stark gefärbt; ein Präparat, das mit 100 Teilen Wasser eine smaragdgrüne Lösung gibt, ist zu verwerfen.

Salze des Morphins.

Die Morphinsalze werden dargestellt, indem man reines Morphin mit heifsem Wasser übergiefst und mit der betreffenden Säure neutralisiert, worauf man bei niedriger Temperatur zur Krystallisation verdampft. So entstehen:

Chlorwasserstoffsaures Morphin (Morphiumhydrochlorat)	$C^{17}H^{19}NO^{3}.HCl + 3H^{2}O$
Schwefelsaures Morphin (Morphiumsulfat)	$(C^{17}H^{19}NO^{3})^{2}.H^{2}SO^{4} + 5H^{2}O$
Essigsaures Morphin (Morphiumacetat)	$C^{17}H^{19}NO^{3}.C^{2}H^{4}O^{2} + H^{2}O$

Deutsche Pharmac. **Prüfung von Morphium hydrochloricum.**

1) Weifse, seidenglänzende, oft büschelförmig vereinigte Krystallnadeln, oder weifse, würfelförmige Stücke von mikrokrystallinischer Beschaffenheit, Lakmuspapier nicht verändernd, von sehr bitterem Geschmacke. Das Salz löst sich in 25 Teilen Wasser, auch in 50 Teilen Weingeist. Es schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen und verliert bei 100° 14,5 bis 15 Prozent Wasser.

Das Molekulargewicht des krystallisierten Salzes beträgt 375,5. Es enthält 3 Moleküle Wasser (3 . 18 = 54), welche beim Erwärmen auf 100° entweichen. 100 Teile des Salzes verlieren demnach

$$375{,}5 : 54 = 100 : x; \quad x = 14{,}37 \text{ Teile Wasser.}$$

2) Die wässerige Lösung des Salzes wird durch kohlensaures Kalium leicht getrübt, indem sich Morphin ausscheidet.

$$2(C^{17}H^{19}NO^{3}.HCl) + K^{2}CO^{3} =$$

Chlorwasserstoffsaures Morphin (Morphiumhydrochlorat) + Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat) =

$$2C^{17}H^{19}NO^{3} + 2KCl + CO^{2} + H^{2}O$$

Morphin + Chlorkalium (Kaliumchlorid) + Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) + Wasser

3) Ammoniak erzeugt in der wässerigen Lösung des Salzes einen Niederschlag von Morphin, der sich nicht merkbar in überschüssigem Ammoniak oder Aether löst, wohl aber in Natronlauge, sowie in Kalkwasser leicht löslich ist.

$C^{17}H^{19}NO^3.HCl$	+	NH^3	=	$C^{17}H^{19}NO^3$	+	NH^4Cl
Chlorwasserstoffsaures Morphin (Morphiumhydrochlorat)		Ammoniak		Morphin		Chlorammonium (Ammoniumchlorid)

4) Zerreibt man das Salz mit Schwefelsäure und streut basisch salpetersaures Wismuth darauf, so tritt eine dunkelbraune Färbung ein.
5) Mit Salpetersäure befeuchtet, wird das Salz rot.

Oesterr. Pharmac. Morphinum hydrochloricum.

(Chlorhydras morphicus. Morphiae Murias. Morphium muriaticum. Morphium hydrochloratum.)

Prüfung. 1) Nadelförmige, dünne, seidenglänzende, sehr bitter schmeckende Krystalle, die in 20 Teilen kalten, in fast der gleichen Gewichtsmenge heifsen Wassers, sehr leicht in Weingeist löslich sind.
2) Die wässerige Lösung gibt mit Kaliumhydroxyd einen weifsen Niederschlag von Morphin, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst.

$C^{17}H^{19}NO^3.HCl$	+	KOH	=
Chlorwasserstoffsaures Morphin (Morphiumhydrochlorat)		Kaliumhydroxyd	

$C^{17}H^{19}NO^3$	+	KCl	+	H^2O
Morphin		Chlorkalium (Kaliumchlorid)		Wasser

3) Beim Glühen mufs das Salz vollkommen verbrennen.
4) Die Krystalle müssen sich beim Benetzen mit Eisenchloridlösung blau färben.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Morphinum sulfuricum.

Farblose, nadelförmige, neutrale Krystalle, in 14,5 Teilen Wasser löslich. Die Krystalle verlieren bei 100° nahezu 12 Prozent Wasser.
Das Molekulargewicht des krystallisierten Salzes ist 758; es enthält 5 Moleküle Wasser (5 . 18 = 90), die beim Erwärmen auf 100° entweichen; 100 Teile des Salzes verlieren demnach:

758 : 90 = 100 : x; x = 11,87 Teile Wasser.

Codein (Methylmorphin).

$$C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O = C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3 + H^2O.$$

Darstellung. Das Codein wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Morphin gewonnen (siehe dieses!). Man löst das Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Codein und Morphin in Wasser und versetzt mit Ammoniak; es scheidet sich Morphin aus (a) und nach Eindampfen der Lösung krystallisiert chlorwasserstoffsaures Codein heraus, während Chlorammonium in Lösung bleibt. Das durch Umkrystallisieren gereinigte Salz wird durch überschüssige Kalilauge zersetzt, wobei sich Codein ausscheidet (b), das aus Aether und zuletzt aus heifsem Wasser umkrystallisiert wird.

a. *Formel siehe bei Prüfung von Morphium hydrochloric. (Deutsche Pharmac.) Nr. 3.*

b. $(C^{18}H^{21}NO^{3}.HCl + 2H^{2}O)$ + KOH =
Chlorwasserstoffsaures Codein (Codeinhydrochlorat) — Kaliumhydroxyd

$C^{18}H^{21}NO^{3}$ + KCl + $3H^{2}O$
Codein — Chlorkalium (Kaliumchlorid) — Wasser

Deutsche Pharmac. Prüfung von Codeinum.

1) Farblose oder weifse, oft deutlich oktaëdrische Krystalle, mit 80 Teilen Wasser eine alkalische Flüssigkeit von bitterem Geschmacke gebend. Beim Kochen mit Wasser schmilzt das Codein, ehe es sich löst, und bildet klare Tropfen, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarren.

2) Codein löst sich leicht in Weingeist, Aether und Chloroform, im Petroleumbenzin ist es wenig löslich. Die Krystalle verwittern in der Wärme; das wasserfreie Codein schmilzt bei 155°. Verdünnte Säuren lösen Codein leicht; Kalilauge löst es nur wenig; wässeriges Ammoniak löst es in ähnlichem Verhältnis wie Wasser.

3) 0,005 gr Codein geben mit 10 gr Schwefelsäure eine farblose Lösung, welche gelinde erwärmt, auf Zusatz von 2 Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung eine dunkelblaue Färbung gibt.

Bestimmung des Morphingehaltes im Opium.

Deutsche Pharmac.

8 gr Opiumpulver lasse man unter öfterem Umschütteln mit 80 gr Wasser einen halben Tag stehen, filtriere, vermische 42,5 gr des Filtrats mit 12 gr Weingeist, 10 gr Aether und 1 gr Ammoniak und lasse diese Mischung in einem verschlossenen Glase unter öfterem Umschütteln 12 Stunden bei einer Temperatur von 10 bis 15° stehen. Das Morphin, welches im Opium an Meconsäure gebunden ist, wird durch das Ammoniak frei gemacht und krystallisiert nach einiger Zeit heraus, während das Narcotin in der ätherhaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Der Inhalt des Glases wird alsdann auf ein kleines, 80 mm im Durchmesser haltendes, bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht. Die nach dem Ablaufen der Flüssigkeit zurückbleibenden Morphinkrystalle werden 2 mal mit einer Mischung aus 2 gr verdünnten Weingeistes, 2 gr Wasser und 2 gr Aether abgespült und in dem Filter bei 100° getrocknet. Ihr Gewicht mufs mindestens 0,4 gr betragen.

Um das Narcotin vollständig zu entfernen, schlägt Flückiger vor, das Opiumpulver zuvor auf einem Filter von 80 mm im Durchmesser nach und nach mit 18 gr (25 ccm) Aether zu waschen und, wenn keine Flüssigkeit mehr abläuft, im Wasserbade zu trocknen. Auch soll nach 24 Stunden das Filter zuvor mit Aether befeuchtet werden und dann zunächst die Aetherschichte aus dem Kölbchen auf das Filter gegossen werden, worauf man den Inhalt des Kölbchens nochmals mit 10 gr Aether durchschüttelt, die Flüssigkeit wiederum auf das Filter und, nachdem dieselbe abgelaufen, den ganzen Inhalt auf dasselbe bringt. Nachdem man die Morphinkrystalle wie oben angegeben ausgewaschen, wird das Filter zuerst bei gelinder Wärme, zuletzt bei 100° getrocknet, und nachdem man auch das noch im Kölbchen sitzende Morphin beigemengt hat, gewogen.

Oesterr. Pharmac.

100 Teile ausgetrocknetes und gepulvertes Opium müssen mindestens 10 Teile eigentümliche Basen, vorzüglich Morphin enthalten.

10 gr Opiumpulver werden 24 Stunden lang mit 90 gr einer Mischung von 140 gr Wasser und 40 gr verdünnter Salzsäure digeriert und der Rückstand nochmals mit 90 gr derselben Mischung ausgezogen. Der ungelöste, getrocknete Rückstand soll nicht mehr als 4,5 gr betragen. Die saure Lösung, welche die

Alkaloide als salzsaure Salze (a) enthält, werde mit 20 gr gepulvertem Chlornatrium versetzt und nach deren Auflösung 24 Stunden bei Seite gesetzt. Der zähe, klebrige Niederschlag von Narcotin werde durch Dekantieren und dann durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen. Das Filtrat werde mit Ammoniak übersättigt und 12 Stunden bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle von Morphin (b) werden mit einer geringen Menge Wasser gewaschen, auf ein Filter gesammelt und nach dem Trocknen mit ungefähr dem gleichen Gewichte einer Mischung aus gleichen Teilen verdünnter Essigsäure und Wasser angerieben. Es bildet sich essigsaures Morphin (c), das noch durch Zusatz einer kleinen Menge Wasser gelöst wird. Die Lösung werde filtriert, das Filter ausgewaschen, so dafs das Gewicht der Flüssigkeit 70 bis 80 gr nicht übersteigt, und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, wodurch das Morphin wieder ausgeschieden wird (d). Nach 12 Stunden werden die Krystalle auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit etwas Wasser gut ausgewaschen und getrocknet; sie müssen mindestens 1 gr wiegen.

a. *Formel siehe bei den Eigenschaften des Morphins Nr. 4 a.*
b. *Formel siehe bei Prüfung von Morphium hydrochloricum Nr. 3.*

c. $C^{17}H^{19}NO^3$ (Morphium) + $CH^3-CO.OH$ (Essigsäure) + H^2O (Wasser) =

$C^{17}H^{19}NO^3.CH^3-CO.OH.H^2O$ (Essigsaures Morphin (Morphiumacetat))

d. $C^{17}H^{19}NO^3.CH^3-CO.OH.H^2O$ (Essigsaures Morphin (Morphiumacetat)) + NH^3 (Ammoniak) =

$C^{17}H^{19}NO^3$ (Morphin) + $CH^3-CO.O(NH^4)$ (Essigsaures Ammonium (Ammoniumacetat)) + H^2O (Wasser)

Alkaloide der Strychnosarten.

Es gehören hierher:

Strychnin $C^{21}H^{22}N^2O^2$
Brucin $C^{23}H^{26}N^2O^4$
Curarin von unbestimmter Zusammensetzung.

Strychnin.

$C^{21}H^{22}N^2O^2$.

Molekulargewicht = 334.

D a r s t e l l u n g. Das Strychnin wird aus den Samen von Strychnos nux vomica dargestellt. Dieselben enthalten Strychnin und Brucin. Die zerkleinerten Samen werden mit 40proz. Alkohol ausgezogen. Der Auszug wird, nachdem durch Destillation der Weingeist entfernt wurde, mit essigsaurem Blei zur Entfernung der extraktiven und färbenden Stoffe gefällt. Das überschüssige essigsaure Blei wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat, nachdem es konzentriert, mit gebrannter Magnesia einige

Tage stehen gelassen. Der Niederschlag, bestehend aus den ausgeschiedenen Basen, wird getrocknet und mit Weingeist ausgekocht. Nachdem der Weingeist zum gröfsten Teil abdestilliert, krystallisiert das Strychnin heraus, während Brucin in der Mutterlauge bleibt.

Wird reines Strychnin mit Wasser übergossen und hierauf mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert, so krystallisiert nach dem Eindampfen der Lösung salpetersaures Strychnin.

$$C^{21}H^{22}N^2O^2 + HNO^3 = C^{21}H^{22}N^2O^2.HNO^3$$

Strychnin (334) — Salpetersäure (63) — Salpetersaures Strychnin (Strychninnitrat) (397)

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Strychninum nitricum.**

1) Farblose, sehr bittere Krystallnadeln, welche sich in 90 Teilen kalten, 3 Teilen siedenden Wassers, auch in 70 Teilen kalten, 5 Teilen siedenden Weingeistes auflösen. Ein Stückchen des Salzes, das in kochende Salzsäure fällt, ruft darin dauernd rote Farbe hervor.

2) Wird das Salz mit Salpetersäure zerrieben, so darf es sich gelblich, aber nicht rot färben; letzteres würde Brucin anzeigen.

3) Durch Schwefelsäure wird dasselbe nicht gefärbt; bei Gegenwart von Brucin entsteht eine rosenrote, von Narcotin eine gelbe bis rote Färbung.

4) Aus der gesättigten wässerigen Auflösung des Salzes werden durch chromsaures Kalium rotgelbe Kryställchen von chromsaurem Strychnin gefällt, die in Berührung mit Schwefelsäure blaue bis violette Farbe annehmen.

$$2(C^{21}H^{22}N^2O^2.HNO^3) + K^2CrO^4 =$$

Salpetersaures Strychnin (Strychninnitrat) — Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)

$$(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2.H^2CrO^4 + 2KNO^3$$

Chromsaures Strychnin (Strychninchromat) — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)

Oesterr. Pharmac. Strychninum.

Prüfung. 1) Vierseitige, prismatische oder rechtwinklig oktaedrische, farblose Krystalle von sehr bitterem Geschmacke, alkalischer Reaktion, in Säuren leicht löslich. Sie werden von 2500 Teilen kochendem Wasser, von 120 Teilen kaltem und von 10 Teilen siedendem Weingeist gelöst; in absolutem Alkohol, sowie in Aether sind sie unlöslich, aber von Chloroform und von einigen ätherischen Oelen werden sie sehr leicht aufgelöst.

2) Das Strychnin färbt sich durch konzentrierte Salpetersäure nicht, mit konzentrierter reiner Schwefelsäure gibt es eine farblose Lösung, die sich aber in Berührung mit einem Krystall von Chromsäure veilchenblau bis tief blau färbt.

Strychninum nitricum.

Prüfung. 1) Die zarten, weifsen, seidenglänzenden Krystalle, von sehr bitterem Geschmack, lösen sich in 50 Teilen kalten, in 2 Teilen heifsen Wassers, in 60 Teilen kaltem, in 2 Teilen kochendem Weingeist, in 26 Teilen Glycerin.

2) Die wässerige Lösung reagiert nicht auf Lakmuspapier; nach Zusatz von Kaliumhydroxydlösung wird Strychnin gefällt, das im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich ist.

$$C^{21}H^{22}N^2O^2.HNO^3 + KOH = C^{21}H^{22}N^2O^2 + KNO^3 + H^2O$$

Salpetersaures Strychnin (Strychninnitrat) — Kaliumhydroxyd — Strychnin — Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) — Wasser

3) Beim Glühen bläht es sich auf und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Alkaloide der Solanaceen.

Es gehören hierher:

Nicotin	$C^{10}H^{14}N^{2}$ (siehe Seite 905)
Atropin	$C^{17}H^{23}NO^{3}$
Hyoscyamin	$C^{17}H^{23}NO^{3}$
Belladonnin	$C^{17}H^{23}NO^{3}$
Solanin	$C^{42}H^{67}NO^{15}$.

Atropin.

$C^{17}H^{23}NO^{3}$.

Molekulargewicht = 289.

Darstellung. Man stellt das Atropin aus der Wurzel der Belladonnapflanze oder aus den Samen des Stechapfels dar. Man zieht die zerkleinerten Pflanzenteile mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdampft die Auszüge zur Syrupkonsistenz, schüttelt mit Weingeist aus, entfernt den Weingeist, schüttelt den Rückstand zur Entfernung von Fett, Harz etc. wiederholt mit Petroleumäther und übersättigt dann schwach mit kohlensaurer Kaliumlösung, wodurch das Atropin gefällt wird, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird.

Mit Säuren bildet es die Atropinsalze. So entsteht schwefelsaures Atropin, indem man 1 Teil Schwefelsäure mit 10 Teilen absolutem Weingeist mischt und die Flüssigkeit mit etwa 6 Teilen reinem Atropin neutralisiert, worauf man bei niedriger Temperatur austrocknet.

$$2C^{17}H^{23}NO^{3} + H^{2}SO^{4} = (C^{17}H^{23}NO^{3})^{2}.H^{2}SO^{4}$$

Atropin — Schwefelsäure — Schwefelsaures Atropin (Atropinsulfat)

Deutsche Pharmac. Prüfung von Atropinum sulfuricum.

1) Weifses, krystallinisches Pulver, mit gleich viel Wasser, sowie mit dem 3fachen Gewichte Weingeist neutrale Lösungen gebend. Von Aether und Chloroform wird es nicht aufgenommen.

2) Zu 0,001 gr, welches im Glasröhrchen bis zum Auftreten weifser Nebel erhitzt wird, gebe man 1,5 gr Schwefelsäure und erwärme bis zur beginnenden Bräunung. Sofortiger Zusatz von 2 gr Wasser ruft die Entwicklung eines angenehmen, höchst eigentümlichen Geruches hervor; fügt man alsdann ein Kryställchen übermangansaures Kalium hinzu, so entwickelt sich Geruch nach Bittermandelöl.

3) Die wässerige Lösung werde durch Natronlauge getrübt, indem sich Atropin ausscheidet, nicht aber durch Ammoniak.

$$(C^{17}H^{23}NO^{3})^{2}.H^{2}SO^{4} + 2NaOH = 2C^{17}H^{23}NO^{3} + Na^{2}SO^{4} + 2H^{2}O$$

Schwefelsaures Atropin (Atropinsulfat) — Natriumhydroxyd — Atropin — Schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) — Wasser

4) Selbst bei 1000facher Verdünnung schmeckt die Auflösung bitter und kratzend.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Atropinum sulfuricum.**

1) Zarte, weifse, prismatische, luftbeständige Krystalle von alkalischer Reaktion, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht löslich in Aether und Chloroform. Beim Erhitzen werden sie teils zersetzt, teils verflüchtigt, beim Glühen hinterlassen sie keinen Rückstand; mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet ändern sie anfangs die Farbe nicht, später nimmt die Lösung eine gelbbraune Farbe an.

2) Die Lösung von 1 Teil der Krystalle in 1000 Teilen Wasser schmeckt noch bitter, ekelerregend, und erweitert die Pupille.

Physostigmin (Eserinum).

$C^{15} H^{21} N^{3} O^{2}$.

Das Physostigmin ist neben Calabarin in den Calabarbohnen enthalten, aus denen es dargestellt wird, indem man das dünnflüssige weingeistige Extrakt derselben mit einer Lösung von saurem kohlensauren Natrium versetzt und das Gemisch mit Aether auszieht. Der ätherische Auszug wird mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, der Aether verdunsten gelassen, die Lösung wiederum mit saurem kohlensauren Natrium gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben bleibt Physostigmin zurück.

Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, die leicht zersetzbar sind. Werden 2 Teile Physostigmin und 1 Teil Salicylsäure mit 30 Teilen kochendem Wasser übergossen, so krystallisiert beim Erkalten, vor Licht geschützt, salicylsaures Physostigmin $C^{15} H^{21} N^{3} O^{2} . C^{7} H^{6} O^{3}$.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Physostigminum salicylicum.**

1) Farblose oder schwach gelbliche Krystalle, in 110 Teilen Wasser und in 12 Teilen Weingeist löslich. Das trockene Salz hält sich längere Zeit auch im Lichte unverändert, die wässerige oder weingeistige Lösung hingegen färbt sich selbst im zerstreuten Lichte in wenigen Stunden rötlich.

2) Die wässerige Lösung gibt mit verdünntem Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Jodlösung getrübt. Die Lösung in Schwefelsäure ist zuerst farblos, später färbt sie sich gelb.

Pilocarpin.

$C^{11} H^{16} N^{2} O^{2}$.

Das Pilocarpin findet sich neben Jaborin in den Jaborandiblättern. Man stellt es daraus dar, indem man den wässerigen Auszug der Blätter zur Syrupconsistenz verdampft, mit gebrannter Magnesia vermischt, eintrocknet und den Rückstand mit Chloroform ausschüttelt. Nach Verdunsten des Chloroforms wird der Rückstand mit Wasser behandelt und die Lösung im Vacuum verdunstet.

Das Pilocarpin verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche man durch Neutralisation der Base mit der betreffenden Säure und Abdampfen zur Krystallisation erhält. So erhält man durch Neutralisation von Pilocarpin mit Salzsäure chlorwasserstoffsaures Pilocarpin $C^{11}H^{16}N^2O^2 . HCl$.

Deutsche Pharm. Prüfung von **Pilocarpinum hydrochloricum.**

1) Weifse, neutrale Krystalle von bitterem Geschmacke, an der Luft Feuchtigkeit anziehend, leicht löslich in Wasser oder Weingeist, wenig löslich in Aether oder Chloroform. Dieselben lösen sich in rauchender Salpetersäure mit schwach grünlicher Farbe.

2) In verdünnter wässeriger Lösung des Salzes gibt Ammoniak keinen Niederschlag; Natronlauge bringt nur in konzentrierter Lösung eine Trübung von Pilocarpin hervor.

$$C^{11}H^{16}N^2O^2 . HCl + NaOH = C^{11}H^{16}N^2O^2 + NaCl + H^2O$$

Chlorwasserstoffsaures Pilocarpin (Pilocarpinchlorhydrat) — Natriumhydroxyd — Pilocarpin — Chlornatrium (Natriumchlorid) — Wasser

---

Coffein (Thein; Guaranin).

$$C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O = C^7H^7(CH^3)N^4O^2 + H^2O$$

Methyltheobromin.

Molekulargewicht = 212.

Das Coffein ist in der Guaranapasta, in den Kaffeebohnen und in den Theeblättern enthalten.

Darstellung. 1) Aus dem gepulverten Kaffee läfst sich Coffein gewinnen, indem man denselben mit Calciumhydroxyd mischt und das Gemenge mit heifsem 80proz. Alkohol auszieht. Nach Entfernung des Weingeistes durch Destillation wird der Auszug mit heifsem Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Fett durch Filtrieren entfernt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft.

2) Künstlich läfst sich das Coffein darstellen durch 24stündiges Erhitzen von Theobrominsilber in einem zugeschmolzenen Rohre mit Jodmethyl auf 100°. An Stelle des Silbers tritt das Methyl, und es läfst sich demnach das Coffein als Methyltheobromin bezeichnen (a).

Das Theobrominsilber erhält man als weifses, krystallinisches Pulver aus Theobromin, dem Alkaloid der Cacaobohnen, indem man dasselbe in verdünntem Ammoniak löst, mit salpetersaurer Silberlösung versetzt und einige Zeit kocht (b).

a. $$(2C^7H^7AgN^4O^2 + 3H^2O) + 2CH^3J =$$

Theobrominsilber — Jodmethyl

$$2C^7H^7(CH^3)N^4O^2 + 3H^2O + 2AgJ$$

Methyltheobromin (Coffein) — Wasser — Jodsilber (Silberjodid)

b. $2C^7H^8N^4O^2$ + $2NH^3$ + $2AgNO^3$ + $3H^2O$ =
Theobromin — Ammoniak — Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Wasser

$(2C^7H^7AgN^4O^2 + 3H^2O)$ + $2(NH^4)NO^3$
Theobrominsilber — Salpetersaures Ammonium (Ammoniumnitrat)

Deutsche Pharmac. Prüfung von Coffeinum.

1) Weiſse, glänzende, biegsame Nadeln, mit 80 Teilen Wasser eine neutrale Lösung von schwach bitterem Geschmacke gebend, im doppelten Gewichte heiſsen Wassers löslich und beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrend.

2) 1 Teil Coffein löst sich in nahezu 50 Teilen Weingeist oder in 9 Teilen Chloroform; in Aether ist es wenig löslich. Wasserfreies Coffein vorsichtig erhitzt sublimiert über 180° ohne Rückstand.

3) Wird die Lösung von Coffein in Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt ein gelbroter Rückstand von Amalinsäure, der bei sofortiger Einwirkung von wenig Ammoniak schön purpurrot wird.

$2C^8H^{10}N^4O^2$ + $3Cl^2$ + $3H^2O$ =
Coffein — Chlor — Wasser

$C^8(CH^3)^4N^4O^7$ + $2(CH^3.NH^2.HCl)$ + $2(CN)Cl$ + $2HCl$
Amalinsäure (Tetramethylalloxan) — Chlorwasserstoffsaures Methylamin — Chlorcyan — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)

4) Die kalt gesättigte wässerige Lösung wird durch Chlorwasser oder Jodlösung nicht getrübt. Eine Trübung würde fremde Alkaloide anzeigen.

5) Gerbsäure ruft darin einen reichlichen Niederschlag hervor, der bei fernerem Zusatz derselben verschwindet.

Oesterr. Pharmac. Coffeïnum.
(Caffeïnum. Theïnum.)

Prüfung. 1) Nadelförmige, seidenglänzende Krystalle von unangenehm bitterlichem Geschmack. Sie schmelzen beim vorsichtigen Erhitzen und verflüchtigen sich sodann, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol, Aether und in Chloroform.

2) Mit 3 bis 4 Teilen Salpetersäure zum Sieden erhitzt geben sie eine gelbe Lösung, welche bei gelinder Wärme verdampft und auf Zusatz von Ammoniak eine purpurne Färbung erzeugt, herrührend von Amalinsäure.

Veratrin.

Das Veratrin ist in den Sabadillsamen enthalten, sowie in geringer Menge in den Wurzelstöcken von Veratrum album und viride. Man stellt es dar, indem man gepulverten Sabadillsamen mit salzsäurehaltigem Wasser auszieht, den Auszug zur Syrupconsistenz verdampft, dann mittels Salzsäure die Veratrinsäure fällt, das Filtrat mit Kalk fällt, den Niederschlag mit Weingeist auszieht, den Weingeist verdunstet, den Rückstand in Essigsäure löst und aus der Lösung das Veratrin durch Ammoniak fällt. Dasselbe wird in Aether gelöst, und die ätherische Lösung verdunstet.

Das Veratrin besteht der Hauptsache nach aus zwei isomeren Alkaloiden, dem krystallisierbaren, in Wasser unlöslichen Veratrin (Cevadin) und dem unkrystallisierbaren, in Wasser löslichen Veratridin. Sie besitzen die Formel $C^{32}H^{49}NO^{9}$.

Deutsche Pharmac. Prüfung von **Veratrinum.**

1) Weifses, lockeres Pulver. An siedendes Wasser gibt dasselbe nur sehr wenig ab; das Filtrat schmeckt scharf, nicht bitter, und bläut rotes Lakmuspapier nur langsam. In 4 Teilen Weingeist und 2 Teilen Chloroform ist es löslich, weniger in Aether; diese Auflösungen reagieren stark alkalisch.

2) Mit verdünnter Schwefelsäure bildet das Veratrin eine bittere und scharf schmeckende Auflösung von schwefelsaurem Veratrin: $(C^{32}H^{49}NO^{9})^{2}.H^{2}SO^{4}$, ebenso mit Salzsäure eine solche von salzsaurem Veratrin $C^{32}H^{49}NO^{9}.HCl$; mit kochender Salzsäure gibt es eine rote Lösung.

3) Veratrin, welches man mit 100 Teilen Schwefelsäure zerreibt, erteilt derselben grünlichgelbe Fluorescenz; diese Farbe geht bald in rot über. Bestreut man die in dünner Schichte ausgebreitete Lösung in Schwefelsäure mit gepulvertem Zucker, so nimmt sie gelbe, grüne, zuletzt blaue Farbe an, welche nach einer Stunde zu verblassen beginnt.

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Veratrin.**

1) Ein weifses, sehr scharf schmeckendes, zwar geruchloses, aber heftig Niesen erzeugendes Pulver von alkalischer Reaktion, das in der Wärme zu einer harzähnlichen Masse schmilzt, geglüht ohne Rückstand verbrennt, sich leicht in Weingeist und Chloroform, schwerer in Aether, kaum in Wasser löst.

2) Mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet färbt es sich anfangs gelb, dann blutrot, endlich violett.

Aconitin.

$C^{33}H^{43}NO^{12}$.

Man unterscheidet deutsches, französisches und englisches Aconitin. Das deutsche und französische Aconitin wird aus den Knollen von Aconitum Napellus dargestellt und enthält hauptsächlich krystallisierbares Aconitin $C^{33}H^{43}NO^{12}$, dem kleine Mengen von Pseudoaconitin $C^{36}H^{49}NO^{12}$ und amorphem Pikroaconitin beigemengt sind.

Das englische Aconitin wird meist aus den Knollen von Aconitum ferox dargestellt und enthält hauptsächlich Pseudoaconitin.

Wird Aconitin mit Kaliumhydroxyd erhitzt oder mit Ammoniak behandelt oder mit anorganischen Säuren gekocht, so verwandelt es sich unter Aufnahme von Wasser in Benzoesäure und Aconin.

$$\underset{\text{Aconitin}}{C^{33}H^{43}NO^{12}} + \underset{\text{Wasser}}{H^{2}O} = \underset{\text{Benzoesäure}}{C^{6}H^{5}-CO.OH} + \underset{\text{Aconin}}{C^{26}H^{39}NO^{11}}$$

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Aconitinum.**

Es sei ein weifses, stark bitter, dann scharf brennend schmeckendes Pulver von alkalischer Reaktion, das bei 80° schmilzt, ohne dabei Wasserdämpfe zu ent-

wickeln, in heifsem Wasser zu einer gelblichen, harzigen Masse zusammenklebt, in 50 Teilen kochenden Wassers, aber auch in Weingeist, in Aether und in Chloroform sich löst; durch konzentrierte Schwefelsäure wird es anfänglich gelb, dann braunrot gefärbt. Es mufs ohne Rückstand verbrennlich sein.

Colchicin.

$C^{17}H^{23}NO^{6}$.

Das Colchicin findet sich in allen Teilen der Herbstzeitlose, Colchicum autumnale, am reichlichsten in den Samen, aus denen es auch dargestellt wird.

Mit verdünnten Säuren behandelt verwandelt es sich unter Austritt von Wasser in Colchicein.

$$\underset{\text{Colchicin}}{C^{17}H^{23}NO^{6}} = \underset{\text{Colchicein}}{C^{17}H^{21}NO^{5}} + \underset{\text{Wasser}}{H^{2}O}$$

Oesterr. Pharmac. Prüfung von Colchicinum.

1) Ein gelblich weifses, zuweilen krystallinisches Pulver. Es hat einen andauernd bitteren Geschmack, ist in 2 Teilen Wasser, aber auch in Weingeist, in Aether, Chloroform und in Amylalkohol löslich; beim Erhitzen schmilzt es und wird zersetzt; es verbrennt ohne Rückstand. Es zieht Feuchtigkeit an und färbt sich dann braun.

2) Wird das Pulver mit konzentrierter Salpetersäure befeuchtet, so färbt es sich anfänglich veilchenblau, dann rot, endlich gelb. Die wässerige Lösung, mit derselben Säure versetzt, nimmt anfangs eine gelbe, dann tiefrote Färbung an.

3) Konzentrierte reine Schwefelsäure färbt Colchicin gelb, auf Zusatz von Salpetersäure geht die gelbe Farbe in blau, dann in grün, hierauf ins Purpurrote über und wird endlich wieder in gelb rückverwandelt.

XV. Bitterstoffe.

Es sind dieses bitter schmeckende, im Pflanzenreiche vorkommende Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Santonin.

$C^{15}H^{18}O^{3}$.

Das Santonin ist in den Blütenköpfchen von Artemisia maritima, im sogen. Wurmsamen enthalten. Man stellt es daraus dar, indem man die gepulverten Wurmsamen mit Wasser und Calciumhydroxyd kocht. Es löst sich santoninsaures Calcium (a), das durch Salzsäure

zerlegt wird. Santonin scheidet sich aus und Chlorcalcium ist in Lösung (b).

a.	$2C^{15}H^{18}O^{3}$	$+$	$Ca(OH)^{2}$	$=$	$(C^{15}H^{19}O^{4})^{2}Ca$	
	Santonin		Calciumhydroxyd		Santoninsaures Calcium	

b.	$(C^{15}H^{19}O^{4})^{2}Ca$	$+$	$2HCl$	$=$	$2C^{15}H^{18}O^{3}$	$+$	$CaCl^{2}$	$+$	$2H^{2}O$
	Santoninsaures Calcium		Chlorwasserstoff (Wasserstoff-chlorid)		Santonin		Chlorcalcium (Calciumchlorid)		Wasser

Eigenschaften. 1) Das Santonin ist das Anhydrid der einbasischen Santoninsäure $C^{15}H^{20}O^{4}$. Mit ätzenden Alkalien, kohlensauren Salzen der Alkalimetalle, ätzenden alkalischen Erden liefert das Santonin leicht lösliche Salze (a). Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure scheidet, sich Santoninsäure ab (b), die aber alsbald sich in Santoninsäureanhydrid (Santonin) und Wasser spaltet (c).

a.	$2C^{15}H^{18}O^{3}$	$+$	$Na^{2}CO^{3}$	$+$	$H^{2}O$	$=$	$2C^{15}H^{19}O^{4}Na$	$+$	CO^{2}
	Santonin		Kohlensaures Natrium (Natriumcarbonat)		Wasser		Santoninsaures Natrium		Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)

b.	$C^{15}H^{19}O^{4}Na$	$+$	HCl	$=$	$C^{15}H^{20}O^{4}$	$+$	$NaCl$
	Santoninsaures Natrium		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Santoninsäure		Chlornatrium (Natriumchlorid)

c.	$C^{15}H^{20}O^{4}$	$=$	$C^{15}H^{18}O^{3}$	$+$	$H^{2}O$
	Santoninsäure		Santoninsäure-anhydrid (Santonin)		Wasser

2) Das Santonin färbt sich am Lichte schnell gelb; diese Färbung beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Photosantoninsäure $C^{15}H^{20}O^{4} + H^{2}O$, welche sich auch bildet, wenn man eine 7proz. Lösung von Santonin in 80prozentiger Essigsäure 30 bis 40 Tage dem Sonnenlichte aussetzt; beim Verdünnen derselben mit Wasser scheidet sich die Säure aus.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Santoninum.

1) Farblose, bittere, bei 170° schmelzende Krystalltafeln, welche am Lichte gelbe Farbe annehmen. Zur Auflösung von Santonin sind erforderlich: 5000 Teile Wasser, 44 Teile Weingeist und 4 Teile Chloroform.

2) Werden 5 Teile Santonin anhaltend mit 4 Teilen kohlensaurem Natrium, 60 Teilen Weingeist und 20 Teilen Wasser gekocht, so löst sich santoninsaures Natrium und die Flüssigkeit zeigt abwechselnd rote und gelbe Farbe.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Santonins Nr. 1 a.

3) Kocht man das Santonin mit 100 Teilen Wasser und 5 Teilen verdünnter Schwefelsäure, so darf nach längerer Abkühlung in dem nicht bitter schmeckenden Filtrate kein Niederschlag entstehen, wenn man einige Tropfen chromsaurer Kaliumlösung zufügt. Ist Strychnin vorhanden, so löst sich dieses als schwefelsaures Strychnin, und das Filtrat besitzt einen sehr bitteren Geschmack; auf Zusatz von chromsaurem Kalium scheidet sich ein gelber Niederschlag von chromsaurem Strychnin aus.

$(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2.H^2SO^4$ + K^2CrO^4 =
Schwefelsaures Strychnin (Strychninsulfat) + Chromsaures Kalium (Kaliumchromat)

$(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2.H^2CrO^4$ + K^2SO^4
Chromsaures Strychnin (Strychninchromat) + Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)

Oesterr. Pharmac. Prüfung von **Santoninum.**

1) Die prismatischen sechsseitigen oder schuppigen Krystalle sind farblos, werden unter dem Einflusse des Lichtes gelb und schmelzen beim Erhitzen, wobei sie sich teilweise zersetzen, teils verflüchtigen. Das Santonin löst sich in kaltem Wasser nur wenig, aber es ist in 250 Teilen siedenden Wassers, in 43 Teilen kaltem, in 3 Teilen siedendem Weingeist, in 72 Teilen Aether, in 4 Teilen Chloroform löslich.

2) Die weingeistige Lösung färbt sich auf Zusatz von Kaliumhydroxyd purpurrot.

3) Mit Alkalien und mit Kalk geht es in Wasser leicht lösliche, farblose Verbindungen ein.

Formel siehe bei Darstellung von Santonin a.

Zu der Gruppe der Bitterstoffe zählen ferner:

Aloin.

$C^{16}H^{18}O^7 + xH^2O.$

Es ist der Hauptbestandteil der Aloe.

Picrotoxin,

$C^{30}H^{34}O^{13}$,

ist der wirksame Bestandteil der Kokkelskörner, der Früchte von Menispermum Cocculus. Dieselben enthalten auch eine kleine Menge Cocculin (Anamirtin) $C^{19}H^{26}O^{10}$.

Gentiopikrin (Enzianbitter),

$C^{26}H^{30}O^{12}$,

kommt in der Wurzel von Gentiana lutea neben einer kleinen Menge Gentisin (Gentiansäure) $C^{14}H^{10}O^5$ vor.

Koussin (Kosin),

$C^{31}H^{38}O^{10}$,

findet sich in den Blüten von Brayera anthelminthica.

Quassiin,

$C^{10}H^{12}O^3$,

ist in dem Holze von Quassia amara enthalten.

Absynthiin,

$C^{40}H^{56}O^{8} + H^{2}O$,

ist im Kraute von Artemisia Absynthium enthalten.

Digitalin

ist der wirksame Bestandteil der Samen und Blätter der wildwachsenden Digitalis purpurea. Es stellt ein Gemenge verschiedener Digitalisbestandteile, wie Digitoxin, Digitalein, Digitonin, Digitogenin und Digitin dar und besitzt je nach der Darstellungsweise eine verschiedene Zusammensetzung. Der am stärksten wirkende Bestandteil der Digitalis ist das Digitoxin $C^{31}H^{32}O^{7}$.

Oesterr. Pharmac. Digitalinum depuratum.

Deutsches Digitalin wird mit 70proz. Weingeist und Wasser angerührt, der Brei zweimal mit Chloroform geschüttelt und das von der wässerigen Flüssigkeit, welche Digitin aufgelöst enthält, getrennte Chloroform bei gelinder Wärme getrocknet.

Es sei eine halb weiche, in dünnen Schichten durchsichtige, gelbbraune Masse von lange haftendem, sehr bitteren Geschmacke und neutraler Reaktion. Es soll sich in Wasser, in Weingeist und Chloroform vollständig lösen und ohne Rückstand verbrennen.

Elaterin,

$C^{20}H^{28}O^{5}$,

ist der wirksame Bestandteil des eingetrockneten Saftes der Früchte von Ecballium Elaterium.

Cubebin,

$C^{10}H^{10}O^{3}$,

ist in den Früchten von Cubeba officinalis neben ätherischem Oele, Cubebensäure und Harz enthalten.

Cantharidin,

$C^{10}H^{12}O^{4}$,

ist der blasenziehende Bestandteil der spanischen Fliegen. Wird das Cantharidin mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak erwärmt, so löst es sich unter Bildung von cantharidinsauren Salzen (a). Wird die Lösung eines solchen Salzes mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich Cantharidin aus (b). Letzteres ist zu betrachten als das Anhydrid der Cantharidinsäure, welche im freien Zustande nicht existiert.

a.	$C^{10}H^{12}O^{4}$	+	$2KOH$	=	$C^{10}H^{14}K^{2}O^{6}$
	Cantharidin		Kaliumhydroxyd		Cantharidinsaures Kalium

b. $C^{10}H^{14}K^{2}O^{6} + 2HCl = C^{10}H^{12}O^{4} + 2KCl + 2H^{2}O$

Cantharidinsaures Kalium	Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)	Cantharidin	Chlorkalium (Kaliumchlorid)	Wasser

XVI. Eiweifsstoffe.

(Albuminate. Proteinstoffe.)

Die Eiweifsstoffe sind kompliziert zusammengesetzte und infolgedessen leicht zersetzbare Körper, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel bestehen und sich im Tier- und Pflanzenreiche vorfinden. Sie kommen in löslicher und unlöslicher Modifikation vor.

Die in Wasser löslichen werden beim Kochen coaguliert und durch Alkohol, Gerbsäure, Kreosot, Mineralsäuren, Essigsäure, Metallsalze etc. gefällt. Die unlösliche Modifikation findet sich im Tier- und Pflanzenorganismus meist organisiert. Ein Teil derselben löst sich in 10prozentiger Kochsalzlösung, und diese werden Globuline genannt. Alle lösen sich bei längerer Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren oder verdünnter Kalilauge in der Wärme. Durch konzentrierte Salpetersäure werden die Eiweifsstoffe gelb gefärbt unter Bildung von Xanthoproteinsäuren. Erwärmt man Eiweifsstoffe mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche etwas salpetrige Säure enthält, so entsteht eine schön violette Färbung (Millonsches Reagens).

Man kann die wasserlöslichen Eiweifsstoffe einteilen in:

1) solche, welche beim Erhitzen auf 60 bis 70° coagulieren. Es gehört hierher das Eier-Albumin in den Vogeleiern, das Bluteiweifs (Serumalbumin) im Blute und serösen Flüssigkeiten, das Pflanzeneiweifs in allen Pflanzensäften;

2) Eiweifsstoffe, welche coagulieren, wenn sie dem Einflusse des lebenden Organismus entzogen werden. Hierher gehört das Blutfibrin im Blute, das Muskelfibrin (Myosin), der Hauptbestandteil der Muskeln; letzteres löst sich coaguliert leicht in verdünnter Salzsäure, indem es sich in Syntonin verwandelt. Das Pflanzenfibrin findet sich in geronnenem Zustande in den Samen der Getreidearten (Kleber);

3) Eiweifsstoffe, die durch Einwirkung von Kälberlab gerinnen, wie der Käsestoff (Casein) der Milch. In den Samen der Hülsenfrüchte ist das Pflanzencasein (Legumin) enthalten.

Zu den Eiweifsstoffen gehören ferner: das Emulsion oder Synaptase, das sich in den süfsen und bitteren Mandeln findet, das Myrosin,

ein Ferment im schwarzen und weifsen Senf, die Diastase oder das Maltin, ein bei der Keimung des Getreides entstehendes Ferment, und das Pepsin, ein Sekret der Labdrüsen des Magens, das die Fähigkeit besitzt, unter Mitwirkung von Salzsäure coaguliertes Eiweifs aufzulösen, indem letzteres durch das Pepsin in Pepton umgewandelt wird.

Deutsche Pharmac. Prüfung von Pepsinum.

1) Feines, fast weifses, nicht hygroskopisches Pulver, fast ohne Geruch und Geschmack, in Wasser nicht klar löslich. Auf Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure tritt vermehrte Klärung der Lösung ein.

2) 0,1 gr Pepsin in 150 gr Wasser und 2,5 gr Salzsäure gelöst mufs 10 gr gekochten und in linsengrofse Stücke geschnittenen Eiweifses bei oft wiederholtem, kräftigen Schütteln innerhalb 4 bis 6 Stunden bei 40° zu einer schwach opalisierenden Flüssigkeit lösen.

Den Eiweifsstoffen schliefsen sich an die Leimarten (Albuminoide), welche man erhält, wenn man leimgebende Gewebe, wie Haut, Sehnen, Bindegewebe, Gelenkbänder, Hausenblase längere Zeit mit Wasser kocht. Man erhält daraus den Knochenleim oder Glutin.

Kocht man noch nicht verhärtete Knorpel, wie Rippenknorpel, die Knorpel des Kehlkopfes, des Ohres etc. längere Zeit mit Wasser, so erhält man den Knorpelleim oder Chondrin. Letzterer unterscheidet sich vom Glutin dadurch, dafs seine wässerige Lösung durch Essigsäure, Alaun und Metallsalzlösungen gefällt wird. Gerbsäure fällt sowohl die Lösung des Glutins, wie die des Chondrins.

XVII. Tierische Stoffe.

Harn.

Der Harn, das Exkret der Nieren, besitzt je nach den Tierklassen und deren Ernährungsverhältnissen eine verschiedene Zusammensetzung. Der Harn der Menschen und der Fleischfresser enthält vorzüglich Harnstoff, wenig Harnsäure, Kreatinin, ferner anorganische Salze, besonders Chlornatrium und phosphorsaure Salze. Im frischen Zustande reagiert er sauer.

Der Harn der Pflanzenfresser enthält nur sehr wenig Harnsäure und phosphorsaure Salze, dagegen Hippursäure und kohlensaure Salze; er reagiert alkalisch.

Der Harn der Vögel und Schlangen besteht vorzüglich aus saurem harnsauren Ammonium.

Pathologischer Harn kann Eiweifs, Harnzucker, Gallenbestandteile, Hämatin etc. enthalten.

Harnsedimente können bestehen aus freier Harnsäure, harnsauren Salzen, oxalsaurem Calcium, phosphorsaurem Ammonium-Magnesium, phosphorsaurem Calcium, Cystin, Xanthin, oder aus Eiter, Schleim, Blut etc.

Harnsteine bestehen meist aus Harnsäure oder oxalsaurem Calcium, selten aus harnsaurem Ammonium, phosphorsaurem Calcium, Cystin oder Xanthin. Oefters bestehen die Harnsteine aus mehreren dieser Stoffe.

Harnstoff (Carbamid).

$CO(NH^2)^2$.

Der Harnstoff kann betrachtet werden als Kohlensäure $CO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, in welcher die beiden Hydroxylwasserstoffe durch Amidgruppen NH^2 ersetzt sind. Er heifst deshalb auch Carbonyldiamid.

Darstellung. 1) Den zur Syrupkonsistenz eingedampften Harn mische man mit dem 2- bis 3fachen Volumen Salpetersäure, worauf sich nach einiger Zeit salpetersaurer Harnstoff ausscheidet. Diesen löse man in kochendem Wasser, scheide ihn nochmals mit Salpetersäure aus, löse ihn wiederum in Wasser, behandle die Lösung zur Entfärbung mit Tierkohle und verdampfe sie sodann mit kohlensaurem Baryum zur Trockne; es bildet sich salpetersaures Baryum und Harnstoff wird frei, der durch Alkohol ausgezogen und zur Krystallisation gebracht wird.

$$\underset{\text{Salpetersaurer Harnstoff}}{2[CO(NH^2)^2.HNO^3]} + \underset{\text{Kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat)}}{BaCO^3} =$$

$$\underset{\text{Harnstoff}}{2CO(NH^2)^2} + \underset{\text{Salpetersaures Baryum (Baryumnitrat)}}{Ba(NO^3)^2} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid (Kohlendioxyd)}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

2) Auf künstlichem Wege wird Harnstoff aus cyansaurem Ammonium dargestellt, welches mit dem Harnstoff isomer ist. Man schmilzt entwässertes Ferrocyankalium mit kohlensaurem Kalium und trägt in die geschmolzene Masse Mennige ein. Es bildet sich cyansaures Kalium und Bleioxyd (a). Ersteres wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit einer konzentrierten Lösung von schwefelsaurem Ammonium versetzt. Es bildet sich schwefelsaures Kalium und cyansaures Ammonium (b). Beim Eindampfen krystallisiert ersteres zum gröfsten Teile heraus, worauf man die Mutterlauge zur

Trockne verdampft. Hierbei verwandelt sich das cyansaure Ammonium in Carbamid (Harnstoff) (c), das mit heißem Alkohol ausgezogen wird und beim Erkalten krystallisiert.

a. $K^4[Fe(CN)^6]$ (Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)) + K^2CO^3 (Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)) + $5Pb^3O^4$ (Mennige) =

$6CNOK$ (Cyansaures Kalium (Kaliumcyanat)) + CO^2 (Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)) + Fe (Eisen) + $15PbO$ (Bleioxyd)

b. $2CNOK$ (Cyansaures Kalium (Kaliumcyanat)) + $(NH^4)^2SO^4$ (Schwefelsaures Ammonium (Ammoniumsulfat)) = K^2SO^4 (Schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat)) + $2CNO(NH^4)$ (Cyansaures Ammonium (Ammoniumcyanat))

c. $CNO(NH^4)$ (Cyansaures Ammonium (Ammoniumcyanat)) = $CO\langle^{NH^2}_{NH^2}$ (Carbamid (Harnstoff))

Eigenschaften. 1) Der Harnstoff krystallisiert in langen, farblosen Prismen, und ist in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether löslich. Er verbindet sich mit Säuren, Metalloxyden und mit Salzen zu krystallisierbaren Verbindungen; z. B.:

Salpetersaurer Harnstoff	$CO(NH^2)^2 . HNO^3$
Quecksilberoxyd-Harnstoff	$CO(NH^2)^2 . HgO$
Harnstoff-Chlornatrium	$CO(NH^2)^2 . NaCl + H^2O$
Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff	$CO(HN^2)^2 . Hg(NO^3)^2 + 3HgO$ etc.

Auf Bildung des letzteren Salzes beruht die quantitative Bestimmung des Harnstoffes im Harn. Man versetzt nämlich den Harn zur Entfernung von Phosphorsäure und Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryum und Baryumhydroxyd, filtriert, fügt zum Filtrate so lange eine auf Harnstoff titrierte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, als noch ein Niederschlag von salpetersaurem Quecksilberoxyd-Harnstoff entsteht (a), und neutralisiert die frei werdende Salpetersäure von Zeit zu Zeit mit saurem kohlensauren Natrium. Ist aller Harnstoff gefällt, so wird eine Probe der Flüssigkeit mit saurem kohlensauren Natrium einen gelben Niederschlag von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd erzeugen (b).

a. $2[CO(NH^2)^2]$ (Harnstoff) + $4Hg(NO^3)^2$ (Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat)) + $3H^2O$ (Wasser) =

$[2CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + 3HgO]$ (Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff) + $6HNO^3$ (Salpetersäure)

b. $3Hg(NO^3)^2$	+	$4NaHCO^3$	=
Salpetersaures Quecksilberoxyd (Mercurinitrat)		Saures kohlensaures Natrium (Natriumhydrocarbonat)	

$[Hg(NO^3)^2 + 2HgO]$	+	$4NaNO^3$	+	$4CO^2$	+	$2H^2O$
Basisch salpetersaures Quecksilberoxyd (Basisches Mercurinitrat)		Salpetersaures Natrium (Natriumnitrat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)		Wasser

2) Beim Kochen der wässerigen Harnstofflösung, sowie bei der Fäulnis des Harns entsteht, aus dem Harnstoff durch Aufnahme von Wasser kohlensaures Ammonium.

$CO(NH^2)^2$	+	$2H^2O$	=	$(NH^4)^2CO^3$
Harnstoff		Wasser		Kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat)

3) Wird Harnstoff mit ätzenden Alkalien gekocht, so entweicht Ammoniak und ein kohlensaures Salz wird gebildet (a). Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entweicht Kohlensäureanhydrid und es entsteht saures schwefelsaures Ammonium (b).

a. $CO(NH^2)^2$	+	$2KOH$	=	K^2CO^3	+	$2NH^3$
Harnstoff		Kaliumhydroxyd		Kohlensaures Kalium (Kaliumcarbonat)		Ammoniak

b. $CO.(NH^2)^2$	+	$2H^2S^4O$	+	H^2O	=	$2(NH^4)HSO^4$	+	CO^2
Harnstoff		Schwefelsäure		Wasser		Saures schwefelsaures Ammonium (Ammoniumhydrosulfat)		Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

4) Wird Harnstoff auf 150 bis 160° erhitzt, so zersetzt er sich unter Ammoniakentwicklung und es bleibt ein Gemenge von Cyanursäure $C^3N^3(OH)^3$, Biuret $NH\left\{\begin{matrix}CONH^2\\CONH^2\end{matrix}\right.$ und Ammelid $C^3N^3\left\langle\begin{matrix}NH^2\\(OH)^2\end{matrix}\right.$ zurück.

Harnsäure.

$C^5H^4N^4O^3$.

Darstellung. Man stellt sie aus Schlangenexkrementen dar, welche aus saurem harnsauren Ammonium bestehen. Kocht man dieselben mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak und harnsaures Kalium geht in Lösung (a). Wird die filtrierte Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich Harnsäure aus (b).

a. $C^5H^3(NH^4)N^4O^3$	+	$2KOH$	=
Saures harnsaures Ammonium		Kaliumhydroxyd	

$C^5H^2K^2N^4O^3$	+	NH^3	+	$2H^2O$
Harnsaures Kalium		Ammoniak		Wasser

b. $C^5H^2K^2N^4O^3 + 2HCl = C^5H^4N^4O^3 + 2KCl$

Harnsaures Kalium — Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) — Harnsäure — Chlorkalium (Kaliumchlorid)

Eigenschaften. 1) Die Harnsäure bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, das in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslich ist. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet neutrale und saure Salze; erstere sind sehr unbeständig.

2) Wird Harnsäure oder harnsaure Salze in mäfsig konzentrierter Salpetersäure gelöst und die Lösung vorsichtig zur Trockne verdunstet, so bleibt ein rötlicher Rückstand, der mit Ammoniak befeuchtet purpurrot wird, indem sich saures purpursaures Ammonium (Murexid) $C^8H^4(NH^4)N^5O^6 + H^2O$ bildet. Die Purpursäure ist im freien Zustande nicht bekannt.

3) Wird Harnsäure in kleinen Portionen in abgekühlte Salpetersäure von 1,40 bis 1,42 spez. Gew. eingetragen, so bildet sich Alloxan und Harnstoff.

$$3C^5H^4N^4O^3 + 3H^2O + 3O = 3C^4H^2N^2O^4 + 3CO(NH^2)^2$$

Harnsäure — Wasser — Sauerstoff — Alloxan — Carbamid (Harnstoff)

Wird Alloxan mit Barytwasser oder verdünnter Kalilauge gekocht, so entsteht ein Salz der zweibasischen Alloxansäure $C^4H^4N^2O^5$. Wird die wässerige Alloxansäure gekocht, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung Alloxantin $C^8H^4N^4O^7$ und Parabansäure $C^3H^2N^2O^3$.

4) Wird Harnsäure in kleinen Portionen in Salpetersäure von 1,3 spez. Gew. eingetragen und auf 70° erwärmt, so bildet sich zuerst Alloxan (a), das weiter zerfällt in Kohlensäureanhydrid und Parabansäure (b).

a. *Formel siehe oben Nr. 3.*

b. $3C^4H^2N^2O^4 + 3O = 3C^3H^2N^2O^3 + 3CO^2$

Alloxan — Sauerstoff — Parabansäure — Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)

Beim Kochen der Parabansäure mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure $C^2O^4H^2$. Wird Parabansäure mit ätzenden Alkalien gekocht, so entstehen Salze der einbasischen Oxalursäure $CO\begin{cases}NH.CO.CO.OH\\NH^2\end{cases}$; bei längerem Kochen spaltet sich die Oxalursäure in Oxalsäure und Harnstoff.

5) Wird Harnsäure mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, so entsteht neben Harnstoff Alloxantin $C^8H^4N^4O^7 + 3H^2O$.

Prüfung des Harns auf Eiweifs. 1) Man bringt den Harn zum Kochen und fügt so viel reine Salpetersäure zu, dafs die Flüssigkeit stark sauer reagiert. Das Eiweifs scheidet sich in weifsen Flocken aus.

2) Man bringt den Harn zum Kochen und setzt einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, die etwas salpetrige Säure enthält (Millonsches Reagens) hinzu. Es scheidet sich das Eiweifs in roten Flocken ab.

3) Man versetzt den Harn mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion und setzt einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzu. Das Eiweifs scheidet sich in gelblich weifsen Flocken ab.

4) Versetzt man den klaren Harn mit einer frisch bereiteten Lösung von Metaphosphorsäure, so scheidet sich das Eiweifs in weifsen Flocken aus.

Prüfung des Harns auf Harnzucker. 1) Man löst 34,639 gr krystallisiertes schwefelsaures Kupfer in Wasser zu 500 ccm. Andererseits löse man 60 gr reinen Natriumhydroxyds und 173 gr krystallisiertes weinsaures Kalium-Natrium in Wasser zu 500 ccm. Werden gleiche Volumina beider Flüssigkeiten gemischt, so erhält man die sogenannte Fehlingsche Flüssigkeit. Zur Prüfung des Harns auf Harnzucker erhitzt man etwa 10 ccm der Fehlingschen Flüssigkeit zum Kochen, fügt ein gleiches Volumen des klaren, eiweifsfreien Harns hinzu und kocht wiederum. Bei Gegenwart von Harnzucker scheidet sich rotes Kupferoxydul aus (siehe bei den Eigenschaften des Traubenzuckers Nr. 6 Seite 856).

2) Man versetzt eiweifsfreien Harn mit dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natrium und etwas basisch salpetersaurem Wismuth und kocht einige Minuten. Bei Gegenwart von Harnzucker wird das Wismuthsalz geschwärzt. Oder man erhitzt 1 Teil basisch salpetersaures Wismuth mit 1 Teil Weinsäure und 5 Teilen Wasser zum Sieden und setzt so lange Kalilauge zu, bis eine klare Lösung entsteht, worauf man mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Werden 20 Tropfen dieser Flüssigkeit zu eiweifsfreiem Harn gesetzt und die Flüssigkeit einige Minuten gekocht, so erfolgt bei Gegenwart von Harnzucker eine braune bis schwarze Färbung (siehe bei den Eigenschaften des Traubenzuckers Nr. 5 Seite 855).

Kreatinin.

$C^4H^7N^3O$.

Es findet sich in geringer Menge im menschlichen Harn. Mit Säuren liefert es Salze, mit Platinchlorid und mit Chlorzink Doppel-

salze, wie $(C^4H^7N^3O)^2 . ZnCl^2$. Wird Kreatin $(C^4H^9N^3O^2)$, das sich im Muskelfleisch und Blut findet, mit verdünnten Säuren erwärmt, so zerfällt es unter Abgabe von Wasser in Kreatinin. Mit Basen zusammengebracht geht das Kreatinin allmählich unter Aufnahme von Wasser in Kreatin über.

Galle.

Die Galle ist das Sekret der Leber und enthält vorzüglich Gallenfarbstoff, sowie die Kalium- und Natriumsalze der

Glycocholsäure $C^{26}H^{43}NO^6$ und der
Taurocholsäure $C^{26}H^{45}NSO^7$.

Außerdem enthält sie noch Cholesterin $C^{26}H^{44}O + H^2O$, das sich auch in dem Eigelb und in den Gallensteinen findet, ferner Cholin $C^5H^{15}NO^2$, Schleim, Fett etc. und anorganische Salze.

Wird die Glycocholsäure mit Kalilauge oder Barytwasser gekocht, so zerfällt sie in Cholsäure und Glycocoll (Amidoessigsäure).

$$\underset{\text{Glycocholsäure}}{C^{26}H^{43}NO^6} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\substack{\text{Glycocoll}\\ \text{(Amidoessigsäure)}}}{CH^2(NH^2)-CO.OH} + \underset{\text{Cholsäure}}{C^{24}H^{40}O^5}$$

Wird die Taurocholsäure mit ätzenden Alkalien oder Säuren gekocht, so zerfällt sie in Cholsäure und Taurin.

$$\underset{\text{Taurocholsäure}}{C^{26}H^{45}NSO^7} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Cholsäure}}{C^{24}H^{40}O^5} + \underset{\text{Taurin}}{C^2H^7NO^3S}$$

Milch.

Die Milch, welche von den Brustdrüsen weiblicher Säugetiere abgesondert wird, besteht vorzüglich aus Fett, Casein, Eiweiß, Milchzucker, anorganischen Salzen (Chlornatrium, Chlorkalium, phosphorsaure Alkalien etc.) und Wasser.

Milchzucker siehe Seite 857.

Das Fett stellt ein Gemenge verschiedener Glyceride, wie palmitinsaures, stearinsaures, ölsaures, buttersaures, capronsaures, caprylsaures und caprinsaures Glycerid dar.

Das Casein, ein Eiweißstoff, ist an Alkali gebunden als Alkalialbuminat in der Milch gelöst. Durch verdünnte Säuren, sowie durch Kälberlab, der inneren Schleimhaut des Kälbermagens, wird das Casein gefällt. Es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

Blut.

Das Blut besteht aus einer farblosen Flüssigkeit, dem Blutplasma, in welcher zahlreiche rote und weiße Blutkörperchen suspendiert sind.

Die roten Blutkörperchen bestehen aus einer farblosen Masse, dem Stroma, und aus einer eisenhaltigen Proteinsubstanz, welche die Farbe des Blutes bedingt, dem Hämoglobin oder Hämatokrystallin. Im Blutplasma findet sich aufgelöst Bluteiweifs (Serumalbumin), fibrinogene und fibrinoplastische Substanz und anorganische Salze, wie Chlorkalium, Chlornatrium, phosphorsaure Salze etc. In geringer Menge enthält das Blut noch Cholesterin, Kreatin, Kreatinin, Harnstoff, Harnsäure und Traubenzucker. Auch Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure sind im Blute gelöst.

Wird das Blut dem Lebenseinflusse entzogen, so verbindet sich die fibrinogene und fibrinoplastische Substanz zu unlöslichem Fibrin. Dieses scheidet sich als rote gelatinöse Masse, die Blutkörperchen einschliefst, aus. Ueber dem Blutkuchen scheidet sich eine gelbliche Flüssigkeit, das Blutserum ab. Wird frisches Blut mit einem Stabe geschlagen, so scheidet sich das Fibrin in weifsen Fäden ab.

Fleisch.

Das Muskelfleisch besteht aus Muskelfibrin, einem in Wasser unlöslichen stickstoffhaltigen Stoff, das sich aber in verdünnter Salzsäure löst, indem es sich in Syntonin verwandelt, ferner aus Fett, Wasser und in Wasser löslichen Stoffen. Letztere sind Albumin, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin (Sarkin), Xanthin, Harnsäure, Traubenzucker, Inosit (eine nicht gährungsfähige Zuckerart) Inosinsäure, milchsaure, saure phosphorsaure Salze und Chloralkalimetalle. Diese Stoffe sind mit Ausnahme von Albumin Bestandteile des Fleischextraktes.

Kreatin $C^4H^9N^3O^2 + H^2O$ zerfällt mit verdünnten Säuren erwärmt in Kreatinin und Wasser (siehe bei Kreatinin Seite 939). Mit Barytwasser gekocht spaltet es sich unter Wasserstoffaufnahme in Harnstoff und Sarkosin (Methylamidoessigsäure).

$$\underset{\text{Kreatin}}{C^4H^9N^3O^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\substack{\text{Carbamid}\\ \text{(Harnstoff)}}}{CO(NH^2)^2} + \underset{\substack{\text{Methylamidoessigsäure}\\ \text{(Sarkosin)}}}{CH^2\begin{cases}NH(CH^3)\\ CO.OH\end{cases}}$$

Kreatinin siehe Seite 939.

Hypoxanthin (Sarkin) $C^5H^4N^4O$. Mit Säuren, Basen und Salzen vereinigt es sich zu krystallisierbaren Verbindungen. So scheidet salpetersaures Silber aus der heifsen salpetersauren Lösung des Hypoxanthins salpetersaures Silber-Hypoxanthin $C^5H^4N^4O . AgNO^3$ aus.

Wird Hypoxanthin längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so verwandelt es sich in Xanthin $C^5H^4N^4O^2$.

Xanthin (Harnige Säure) $C^5H^4N^4O^2$. Es bildet sich bei der Reduktion der Harnsäure mittels Wasserstoff in statu nascendi.

$$\underset{\text{Harnsäure}}{H^5H^4N^4O^3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} = \underset{\text{Xanthin}}{C^5H^4N^4O^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Mit Säuren, Basen und Salzen verbindet es sich zu krystallisierbaren Verbindungen. Wird die ammoniakalische Lösung des Xanthins mit salpetersaurem Silber versetzt, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag von Xanthinsilber $H^5H^2Ag^2N^4O^2 + H^2O$. Wird die salpetersaure Lösung des Xanthins mit salpetersaurem Silber versetzt, so scheidet sich ein Niederschlag von salpetersaurem Silber-Xanthin $C^5H^4N^4O^2 . AgNO^3$ ab.

Reagentien der deutschen Pharmacopoe.

Acidum aceticum dilutum.
Acidum hydrochloricum.
Acidum nitricum.
Acidum nitricum fumans.
Acidum oxalicum.
Lufttrocken, auf Platinblech erhitzt ohne Rückstand verdampfend.
Acidum sulfuricum.
Acidum sulfuricum dilutum.
Acidum tannicum.
Bei Bedarf in 19 Teilen Wasser zu lösen.
Acidum tartaricum.
Bei Bedarf in 4 Teilen Wasser zu lösen.
Aether.
Ammonium carbonicum.
1 Teil in einer Mischung aus 3 Teilen Wasser und 1 Teil Ammoniak gelöst.
Ammonium chloratum.
In 9 Teilen Wasser gelöst.
Ammonium oxalicum.
In 19 Teilen Wasser gelöst.
Aqua Calcariae.
Aqua chlorata.
Aqua hydrosulfurata.
Argentum nitricum.
Die volumetrische Lösung.
Baryum nitricum.
In 19 Teilen Wasser gelöst.
Benzolum.
Siedepunkt 81 bis 82°.
Bismuthum subnitricum.
Bromum.
Calcium chloratum.
In 9 Teilen Wasser gelöst.
Calcium hydricum.
Calcium sulfuricum.
Die gesättigte wässerige Lösung.
Carbonicum sulfuratum.
Farblos und ohne Rückstand flüchtig.
Charta exploratoria coerulea.
Charta exploratoria lutea.
Charta exploratoria rubra.
Chloroformium.
Ferrum sulfuricum.
Bei Bedarf in 2 Teilen Wasser zu lösen.
Hydrargyrum bichloratum.
In 19 Teilen Wasser gelöst.
Kalium chromicum flavum.
In 9 Teilen Wasser gelöst.
Kalium ferricyanatum.
Bei Bedarf sind die vorher gewaschenen Krystalle in 9 Teilen Wasser zu lösen.
Kalium ferrocyanatum.
In 9 Teilen Wasser gelöst.
Kalium jodatum.
Bei Bedarf in 9 Teilen Wasser zu lösen.

Kalium permanganicum.
Die volumetrische Lösung.
Kalium sulfocyanatum.
In 19 Teilen Wasser gelöst.
Liquor Ammonii caustici.
Liquor Ammonii sulfurati.
Liquor Ferri sesquichlorati.
Liquor Kalii acetici.
Liquor Natri caustici.
Magnesium hydricum pultiforme.
Der aus einer Lösung von 3 Teilen schwefelsaurem Magnesium in 20 Teilen Wasser durch Natronlauge erhaltene, gut ausgewaschene und mit Wasser auf 10 Teile gebrachte Niederschlag.
Magnesium sulfuricum.
In 9 Teilen Wasser gelöst.
Natrium aceticum.
In 4 Teilen Wasser gelöst.
Natrium carbonicum.
In 4 Teilen Wasser gelöst.
Natrium metallicum.
Natrium phosphoricum.
In 19 Teilen Wasser gelöst.
Natrium sulfurosum.
Bei Bedarf in 9 Teilen Wasser zu lösen.
Solutio Amyli.
Bei Bedarf durch Schütteln eines Stückchens weifser Oblate mit heifsem Wasser und Filtration zu bereiten.
Solutio Jodi.
Die volumetrische Lösung.
Spiritus.
Spiritus absolutus.
Spez. Gew. 0,795 bis 0,800.
Stannum raspatum.
Zincum.
Es sei frei von Arsen.

Volumetrische Lösungen.

Acidum hydrochloricum volumetricum (Normalsalzsäure).

146 gr Salzsäure (spez. Gew. 1,124) mit Wasser zu 1 Liter verdünnt.

1 gr reines, frisch geglühtes kohlensaures Natrium mufs 18,8 ccm dieser Säure zur Sättigung verbrauchen.

1 Molekül kohlensaures Natrium (= 106) bedarf 2 Moleküle Chlorwasserstoffsäure (2 . 36,5 = 73) zur Sättigung (siehe Seite 311); demnach bedarf 1 gr kohlensaures Natrium $\frac{73}{106} = 0{,}69$ gr Chlorwasserstoffsäure.

Da die Normalsalzsäure in 1000 ccm 36,5 gr Chlorwasserstoff enthalten soll, so entsprechen obige 0,69 gr Chlorwasserstoff:

$$\overset{HCl}{36{,}5} : \overset{ccm}{1000} = \overset{HCl}{0{,}69} : x;\quad x = 18{,}8 \text{ ccm Normalsalzsäure.}$$

Jedes ccm der Normalsalzsäure neutralisiert eine dem Aequivalentgewicht der Base entsprechende Menge derselben, in mgr ausgedrückt.

Liquor Amyli volumetricus (Jodzinkstärkelösung).

4 gr Stärke, 20 gr Zinkchlorid und 100 gr Wasser werden unter Ersatz des verdampfenden Wasser gekocht, bis das Stärkemehl fast vollständig gelöst ist, dann werden 2 gr reinen trocknen Jodzinks hinzugegeben, die Flüssigkeit zum Liter verdünnt und filtriert.

Farblose, nur wenig opalisierende Flüssigkeit.

Liquor Argenti nitrici volumetricus.
(Zehntel-Normalsilberlösung.)

17 gr geschmolzenes salpetersaures Silber werden zum Liter in Wasser gelöst.

Liquor Jodi volumetricus (Zehntel-Normaljodlösung).

12,7 gr trockenes, reines Jod und 20 gr Jodkalium werden zum Liter in Wasser gelöst.

Liquor Kalii bromati volumetricus.

5,94 gr reines trockenes Bromkalium werden zum Liter in Wasser gelöst.

Liquor Kalii bromici volumetricus.

1,667 gr reines, trockenes bromsaures Kalium werden mit Wasser zum Liter gelöst.

Die Mischung von je 50 ccm dieser beiden Lösungen entwickelt nach Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure (1,836 bis 1,840) so viel Brom, dafs 0,0469 gr Carbolsäure als Tribromphenol gebunden werden (siehe bei Prüfung von Acidum carbolicum liquefactum Seite 871).

Liquor Kalii hydrici volumetricus (Normalkalilösung).

Reine und kohlensäurefreie Kalilauge. 1 gr Oxalsäure mufs 15,9 ccm der volumetrischen Kalilösung zur Sättigung verbrauchen.

1 Molekül Oxalsäure (= 126) bedarf 2 Moleküle Kaliumhydroxyd (2.56 = 112) zur Sättigung.

$$\left(\begin{array}{l}CO.OH\\|\\CO.OH\end{array} + 2H^2O\right) + 2KOH = \begin{array}{l}CO.OK\\|\\CO.OK\end{array} + 4H^2O$$

Oxalsäure (126) — Kaliumhydroxyd (2 . 56) — Oxalsaures Kalium (Kaliumoxalat) — Wasser

1 gr Oxalsäure bedarf daher zur Sättigung $\frac{112}{126} = 0{,}888$ gr Kaliumhydroxyd. In 1000 ccm der Normalkalilauge sollen 56 gr Kaliumhydroxyd enthalten sein, demnach entsprechen 0,888 gr Kaliumhydroxyd:

KOH ccm KOH
56 : 1000 = 0,888 : x; x = 15,86 d. i. 15,9 ccm Normalkalilösung.

Jedem ccm der Normalkalilösung entspricht eine dem Aequivalentgewicht einer einbasischen Säure entsprechende Menge derselben, in mgr ausgedrückt.

Liquor Kalii permanganici volumetricus.

1 gr übermangansaures Kalium wird in Wasser zu 1 Liter gelöst.

0,1 gr reinsten Eisendrahtes mufs nach seiner Auflösung in verdünnter Schwefelsäure 56,2 ccm dieser Lösung bis zum Eintritt der roten Färbung verbrauchen.

Chemischen Vorgang, Formeln und Berechnung siehe bei Prüfung von Ferrum pulveratum Nr. 5 Seite 596.

Liquor Natrii chlorati volumetricus.

(Zehntel-Normalkochsalzlösung.)

5,85 gr reinen trockenen Kochsalzes werden mit Wasser zum Liter gelöst.

10 ccm dieser Lösung müssen nach Zusatz von einigen Tropfen chromsaurer Kaliumlösung 10 ccm der volumetrischen Silberlösung bis zum Eintritt der schwachen Rötung verbrauchen.

Das Chlornatrium fällt das salpetersaure Silber als Chlorsilber (a). Das chromsaure Kalium dient als Indicator, indem es aus salpetersaurem Silber rotes chromsaures Silber fällt (b). Dieser Niederschlag verschwindet aber beim Umrühren so lange, als noch Chlornatrium in der Lösung enthalten, indem sich chromsaures Natrium und Chlorsilber bildet (c).

a. *Formel siehe bei Prüfung von Argentum nitricum cum Kalio nitrico Nr. 2 a Seite 501.*

b. *Formel siehe bei Prüfung von Aqua amygdalar. amarar. Nr. 1 c Seite 240.*

c. *Formel siehe bei Prüfung von Argentum nitricum cum Kalio nitrico Nr. 2 c Seite 501.*

1 Molekül Chlornatrium (= 58,5) fällt 1 Molekül salpetersaures Silber (= 170). Die Zehntel-Normalkochsalzlösung enthält in 1000 ccm 5,85 gr Chlornatrium, 10 ccm daher 0,0585 gr Chlornatrium. Diese vermögen 0,17 gr salpetersaures Silber zu fällen nach der Gleichung:

$\text{NaCl} \quad \text{AgNO}^3 \quad \text{NaCl}$

58,5 : 170 = 0,0585 : x; x = 0,17 gr salpetersaures Silber. Diese Menge ist aber in 10 ccm der Zehntel-Normalsilberlösung enthalten.

Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus.

(Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung.)

24,8 gr unterschwefligsaures Natrium werden in Wasser zu 1 Liter gelöst.

0,3 gr Jod müssen 23,6 ccm dieser Lösung bis zur Entfärbung verbrauchen.

Das unterschwefligsaure Natrium setzt sich mit dem Jod um in Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium.

Formel siehe bei Prüfung von Jodum Nr. 4 Seite 131.

1 Atom Jod (= 127) bedarf zur Entfärbung 1 Molekül unterschwefligsaures Natrium (= 248). 0,3 gr Jod bedürfen daher:

127 : 248 = 0,3 : x; x = 0,585 gr unterschwefligsaures Natrium.

1000 ccm der Zehntel-Normal unterschwefligsauren Natriumlösung enthalten 24,8 gr des Salzes gelöst; obige 0,585 gr des Salzes entsprechen daher:

24,8 : 1000 = 0,585 : x; x = 23,6 ccm der Zehntel-Normallösung.

Solutio Phenolphtaleïni.

1 gr Phenolphtaleïn löse man in 100 gr verdünnten Weingeistes. Die Lösung sei farblos. Das Phenolphtaleïn dient als Indicator in der Titrieranalyse, indem es durch die geringste Spur eines freien Alkalis purpurrot gefärbt wird. Doch kann es nicht bei Gegenwart von freier Kohlensäure und von Ammoniumsalzen verwendet werden. Man stellt das Phenolphtaleïn dar, indem man Naphtalin durch Salpetersäure oxydiert (a). Es bildet sich Phtalsäure, die bei stärkerem Erhitzen zu Phtalsäureanhydrid wird (b). Erhitzt man 5 Teile des letzteren mit 10 Teilen Phenol und 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 120° während 12 Stunden, so bildet sich Phenolphtaleïn (c). Man kocht die Masse mit Wasser aus, löst das Phenolphtaleïn in Natronlauge und fällt dasselbe durch Essigsäure.

a. *Formel siehe bei Darstellung von Benzoesäure Nr. 5 a Seite 883.*

b. $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + H^2O$

Phtalsäure — Phtalsäureanhydrid — Wasser

c. $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + 2C^6H^5.OH =$

Phtalsäureanhydrid — Phenol

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO-C^6H^4(OH)\\CO-C^6H^4(OH)\end{matrix}\right. + H^2O$

Phenolphtaleïn — Wasser

Tinctura Coccionellae.

3 gr gepulverte Cochenille maceriere man mit 50 gr Weingeist und 200 gr Wasser und filtriere. Die Lösung sei rotgelb. Dieser Farbstoff dient als Indicator bei der volumetrischen Bestimmung von kohlensauren Alkalien, wodurch er violett gefärbt wird.

Reagentien der österreichischen Pharmacopoe.

Acidum aceticum concentratum.

Acidum hydrochloricum concentratum purum.

Acidum nitricum concentratum purum.

Acidum oxalicum.

1 Teil in 10 Teilen Wasser gelöst. Die käufliche Oxalsäure mufs durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt werden.

Acidum sulfuricum concentratum purum.

Acidum sulfuricum dilutum purum.

Acidum tartaricum.

Aether depuratus.

Ammonia.

Ammonium carbonicum.

1 Teil in 5 Teilen Wasser gelöst.

Ammonium hydro-sulfuratum.

10 Teile Ammoniak werden mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gesättigt (a), bis dafs eine Auflösung von schwefelsaurem Magnesium keine Trübung von Magnesiumhydroxyd mehr hervorbringt, bis also kein ungebundenes Ammoniak mehr vorhanden (b).

a. *Formel siehe bei Darstellung von Einfach Schwefelammonium Nr. 2 a Seite 368.*

b. *Formel siehe bei Erkennung der Magnesiumsalze Nr. 2 Seite 433.*

Die Flüssigkeit ist farblos, wird aber mit der Zeit gelb, indem sich durch den Sauerstoff der Luft unterschwefligsaures Ammonium und Zweifach Schwefelammonium bildet.

Formel siehe bei den Eigenschaften des Ammoniumhydrosulfids Nr. 1 a Seite 368.

Aqua Calcis.

Aqua hydrosulfurata.

In ausgekochtes Wasser leite man so lange Schwefelwasserstoffgas ein, bis es mit Eisenchloridlösung gemischt milchig wird, indem sich unter Reduktion des Eisenchlorids zu Eisenchlorür Schwefel abscheidet.

$2Fe^2Cl^6$	+	$2H^2S$	=	$4FeCl^2$	+	$4HCl$	+	S^2
Eisenchlorid (Ferrichlorid)		Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid)		Eisenchlorür (Ferrochlorid)		Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid)		Schwefel

Argentum nitricum.

1 Teil geschmolzenes Silbersalz in 10 Teilen Wasser gelöst.

Baryum chloratum.

1 Teil krystallisiertes Salz in 10 Teilen Wasser gelöst.

Baryum nitricum.

1 Teil krystallisiertes Salz in 20 Teilen Wasser gelöst.

Charta exploratoria coerulea.

1 Teil gepulvertes Lakmus werde mit 20 Teilen heifsem Wasser gemischt und nach 24 Stunden filtriert. Die Lösung werde in 2 Teile geteilt, der eine mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Rötung versetzt und dann vom anderen so viel zugesetzt, dafs die blaue Farbe wieder erscheint. Mit dieser Flüssigkeit färbe man Streifen von weifsem Filtrierpapier und trockne sie an einem dunklen Orte.

Chartra exploratoria rubra.

Die wässerige Lakmuslösung werde mit so viel Phosphorsäure versetzt, bis sie gerade rot geworden, worauf man Streifen von weifsem Filtrierpapier durchzieht, welche an einem dunklen Orte zu trocknen und aufzubewahren sind.

Aqua Chlori.

Chloroformium.

Cupri lamina.

Ferri lamina.

Ferrum sesquichloratum.

1 Teil krystallisiertes Eisenchlorid in 10 Teilen Wasser gelöst.

Ferrum sulfuricum crystallisatum.

Ferrum sulfuratum.

Kalium bichromicum.

Kalium chloricum.

Kalium jodatum.

Magnesium sulfuricum.

1 Teil in 10 Teilen Wasser gelöst.

Natrium hydro-oxydatum solutum.

Eine beliebige Menge krystallisiertes kohlensaures Natrium löse man in der 8fachen Menge Wasser, erhitze in einem eisernen Kessel zum Sieden und setze so lange Calciumoxyd, das mit Wasser gelöscht ist, hinzu, bis eine herausgenommene, abfiltrierte Probe durch Kalkwasser nicht mehr getrübt wird, also kein kohlensaures Natrium mehr zugegen. Nachdem die Flüssigkeit abgesetzt, werde sie vom Bodensatz abgehoben und in einer silbernen oder eisernen Schale bis zum spez. Gewicht von 1,33 verdunstet (siehe Darstellung von Natriumhydroxyd Seite 305).

Natrium phosphoricum.

1 Teil in 10 Teilen Wasser gelöst.

Plumbum aceticum.

1 Teil in 10 Teilen Wasser gelöst.

Solutio acidimetrica.

50 gr Natriumhydroxydlösung von 1,33 spez. Gew. verdünne man mit 250 gr Wasser und filtriere, wenn nötig. 5 gr dieser Lösung und 5 gr Wasser versetze man mit einigen Tropfen Lakmuslösung und dann vorsichtig tropfenweise mit der alkalimetrischen Lösung, bis die blaue Farbe gerade in purpurrot umschlägt. Da jedes gr der alkalimetrischen Lösung 1 Aequivalent Natriumhydroxyd in mgr ausgedrückt entspricht, so hat man nur nötig, die verbrauchte Menge dieser Lösung mit dem Aequivalent von Natriumhydroxyd (40) zu multiplizieren, um zu erfahren, wie viel mgr Natriumhydroxyd in 5 gr der untersuchten Lösung enthalten. Man verdünnt sodann die alkalische Lösung mit so viel Wasser, dafs jedes gr derselben 40 mgr Natriumhydroxyd enthält. Gleiche Mengen der acidimetrischen und alkalimetrischen Lösungen werden sich in diesem Falle neutralisieren. Hat man z. B. 7,4 gr der alkalimetrischen Lösung zur Neutralisation gebraucht, so enthalten die 5 gr der untersuchten Flüssigkeit $7{,}4 \times 40 = 296$ mgr Natriumhydroxyd. Es müssen daher die 5 gr mit 2,4 gr Wasser verdünnt werden, so dafs jedes gr 40 mgr Natriumhydroxyd enthält.

1 gr der acidimetrischen Lösung neutralisiert 1 Molekül einer einbasischen Säure und $^1/_2$ Molekül einer zweibasischen Säure in mgr ausgedrückt.

Solutio alkalimetrica.

31,5 gr krystallisierte Oxalsäure löse man in 468,5 gr Wasser und filtriere die Lösung.

1 gr der Lösung enthält 63 mgr krystallisierte Oxalsäure. Da die Zahl 63 das Aequivalentgewicht der Oxalsäure ausdrückt, so neutralisiert 1 gr der Lösung 1 Aequivalent von jedem basischen Körper, in mgr ausgedrückt, also 31 mgr Natriumoxyd, 40 mgr Natriumhydroxyd etc.

Solutio Indigo.

1 Teil getrockneten und feingepulverten Indigo mische man mit 4 Teilen konzentrierter reiner Schwefelsäure und lasse unter öfterem Aufschütteln 5 bis 6 Tage in einem bedeckten Gefäfse an einem warmen Orte stehen. Die klare Flüssigkeit giefse man vom Bodensatze ab und verdünne mit 9 Teilen Wasser.

Wird Indigo mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich zuerst Indigmonosulfosäure (Phönizinschwefelsäure) $C^{16}H^9N^2O^2 . SO^3H$, sodann Indigdisulfosäure $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3H)^2$. Erstere Lösung läfst

sich nicht mit Wasser verdünnen, indem sich die Säure in blauen Flocken ausscheidet, wohl aber letztere.

Die Indigolösung wird durch die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und durch freies Chlor entfärbt.

Solutio Laccae Musci.

1 Teil Lakmus übergiefse man mit 20 Teilen heifsen Wassers und digeriere einige Tage. Zur filtrierten Lösung füge man tropfenweise verdünnte reine Schwefelsäure so lange zu, bis die blaue Farbe in blaurot übergegangen. Sie werde in einer kaum zur Hälfte gefüllten Flasche aufbewahrt, die mit einem durchbohrten Korke geschlossen; das Bohrloch des Korkes ist mit Baumwolle lose verstopft.

Die Lakmuslösung wird durch Säuren rot gefärbt.

Spiritus von 90 Prozent.

Zincum granulatum.

Inhalts-Verzeichnis.

Berichtigungen.

Seite 16 Zeile 4 von unten lies O'' statt O'.
" 18 " 4 " oben lies Atome statt Moleküle.
" 339 " 1 " oben lies Natrium statt Natron.
" 443 " 10 " unten lies zweiwertig statt einwertig.
" 786 " 11 " oben lies H^2O statt $3H^2O$.

